جمهورية العراق

وزارة التربية

المديرية العامة للمناهج

الكيمياء

CHEMISTRY

للصف السادس العلمي

الفرع الاحيائي

التأليف

أ.د. عمار هاني الدجيلي

أ.د. سرمد بهجت ديكران

د. سمير حكيم كريم

ماجد حسين خلف

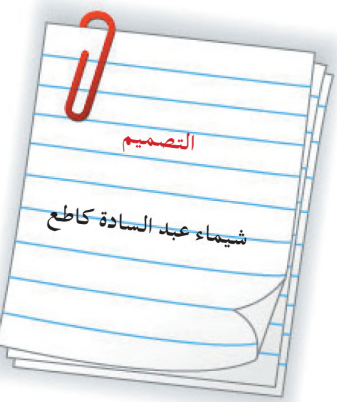
خليل رحيم علي

هدى صلاح كريم

الطبعة السابعة

١٤٤٠هـ /٢٠١٩م





الموقع والصفحة الرسمية للمديرية العامة للمناهج

www.manahj.edu.iq
manahjb@yahoo.com
Info@manahj.edu.iq



manahjb
manahj



الفهرس

الفهرس





الفهرس

الفهرس



مقدمة

يمثل كتاب الكيمياء – للصف السادس العلمي الحلقة الاخيرة في سلسلة كتب الكيمياء للمرحلة الثانوية – بمستويها المتوسط والاعدادي.

وقد بذلت اللجنة المكلفة بتأليف هذا الكتاب جهداً لتنفيذ مانصت عليه الاهداف والمفردات بشأن الآتي :–

اولاً : ان يكون محتوى الكتاب صلةً مباشرة وثقى بين مناهج الكيمياء في المرحلة الثانوية ومثيلاتها في المرحلة الجامعية الاولية بشتى الفروع. بما تضمنه الكتاب من نظريات ومبادئ حديثة. وتطبيقات عملية ورياضية لمعظمها.

ثانياً : متابعة النمو التدريجي لمحتوى المفردة علمياً وتربوياً مع النمو الانفعالي والمعرفي للطالب منذ الصف الاول المتوسط مروراً بالسنوات اللاحقة وما رافقها من تراكم لخزين احتياطي من المعلومات الكيميائية المتجددة.

ثالثاً : دقة التنسيق في المعلومات الموازنة والمقاربة مع العلوم الاخرى. سيما الفيزياء والرياضيات.. حيث التغيرات المتسارعة والتطور الناتج عن الاكتشافات والبحوث المتتالية يفرض دقة فائقة في التنسيق بين هذه العلوم فضلاً عن علم الاحياء ومايحتويه من فروع حديثة ذات صلة عضوية مباشرة بالكيمياء.

رابعاً : التوسع الافقي في محتوى اغلب المفردات بما ينسجم وحاجات المجتمع بأسلوب لايدخل الملل في ذهن الطالب. وفي الوقت نفسه يشجع المدرس على فتح افاق جديدة امام الطلبة وتشويقهم لمتابعة جزء ولو بسيط من التقدم العلمي العالمي في الكيمياء عن طريق وسائل الاتصال الحديثة.

خامساً : تم الاكثار من الامثلة المحلولة والتمارين والاسئلة في نهاية الفصل ... املين من الاخوة المدرسين الابتعاد كلياً عن اقحام افكار علمية جديدة غير مطروقة ضمن الفصل في هذه المرحلة... تقليلاً للاجتهادات الفردية التي تنعكس سلباً على الطالب وسيما ضمن موضوعي الاتزان الايوني والعضوية.. تيسيراً للطلبة في اجتياز مريح لهذه المرحلة الحرجة التي تمثل انعطافاً في حياة الطلبة وبعبارة اكثر تركيزاً : تأمل اللجنة من الاخوة المدرسين الأفاضل الاكتفاء بحدود مادة المنهج الرسمي المقرر.

سادساً : الجانب العملي تود اللجنة التأكيد على تعليم الطلبة على استخدام الادوات المختبرية والاجهزة الحديثة، لترسيخ الافكار والمفاهيم النظرية من جهة واشباع شوق الطالب بمتابعة النتائج العملية من جهة اخرى.. وكي نرسله للجامعة بمؤهل اولي يسيطر عن المختبر ودوره في التقدم العلمي مع التأكيد على التواصل المستمر بين المدارس ومديرية التقنيات التربوية والاقسام والشعب التابعة لها في بغداد والمحافظات. ان استثمار موارد البيئة

المحلية يذلل بعضاً من صعوبات النقص في بعض المواد الكيميائية. علماً ان الاستخدام الامثل للمختبر يوفر الوقت والجهد للمدرس ويسهل خطة اكمال المنهج المقرر.

سابعاً : ان الكتاب بطبعته الاولى بعد ان استكمل متطلبات الانجاز لايستغني ابداً عن اراء المدرسين من ذوي الخبرة واولياء امور الطلبة والاختصاصيين واساتذة الجامعة برفد الطبعات اللاحقة بما يرونه ملائماً لأستمرار تطوير الكتاب وتحديثه للنهوض بالعملية التربوية.

يتضمن هذا الكتاب تمهيد للعلاقات الرياضية في الكيمياء التي استخدمها الطلبة في السنوات السابقة، كما تضمن ثمانية فصول، يتناول الفصل الاول كيمياء الثرموداينمك وقوانينها الثلاث التي تختص بالطاقة والاتزان والدوال الثرموداينمكية. يشرح الفصل الثاني موضوع الاتزان الكيميائي الذي يمهد لموضوع الاتزان الايوني الذي يتناوله الفصل الثالث. اما الفصل الرابع فقد تناول موضوع التأكسد والاختزال والكيمياء الكهربائية حيث قدم شرح وافي للخلايا الكهروكيميائية وانواعها وقوانين فاراداي. يختص الفصل الخامس بموضوع الكيمياء التناسقية حيث يشرح مبادئ هذا الموضوع من المعقدات التناسقية وتسمياتها ونظرياتها. يتناول الفصل السادس طرائق التحليل الكيميائي النوعي والكمي وتفرعاتها من عمليات التحليل الوزني والحجمي. تناول الفصلين الاخيرين موضوعي الكيمياء العضوية للمركبات المعوضة والكيمياء الحياتية. لقد غطت فصول الكتاب فروع الكيمياء المختلفة، التحليلية واللاعضوية والفيزيائية والعضوية والحياتية لتأهل الطلبة للدخول الى المرحلة الجامعية وهم يمتلكوا قاعدة علمية رصينة ليكملوا فيها مشوارهم العلمي.

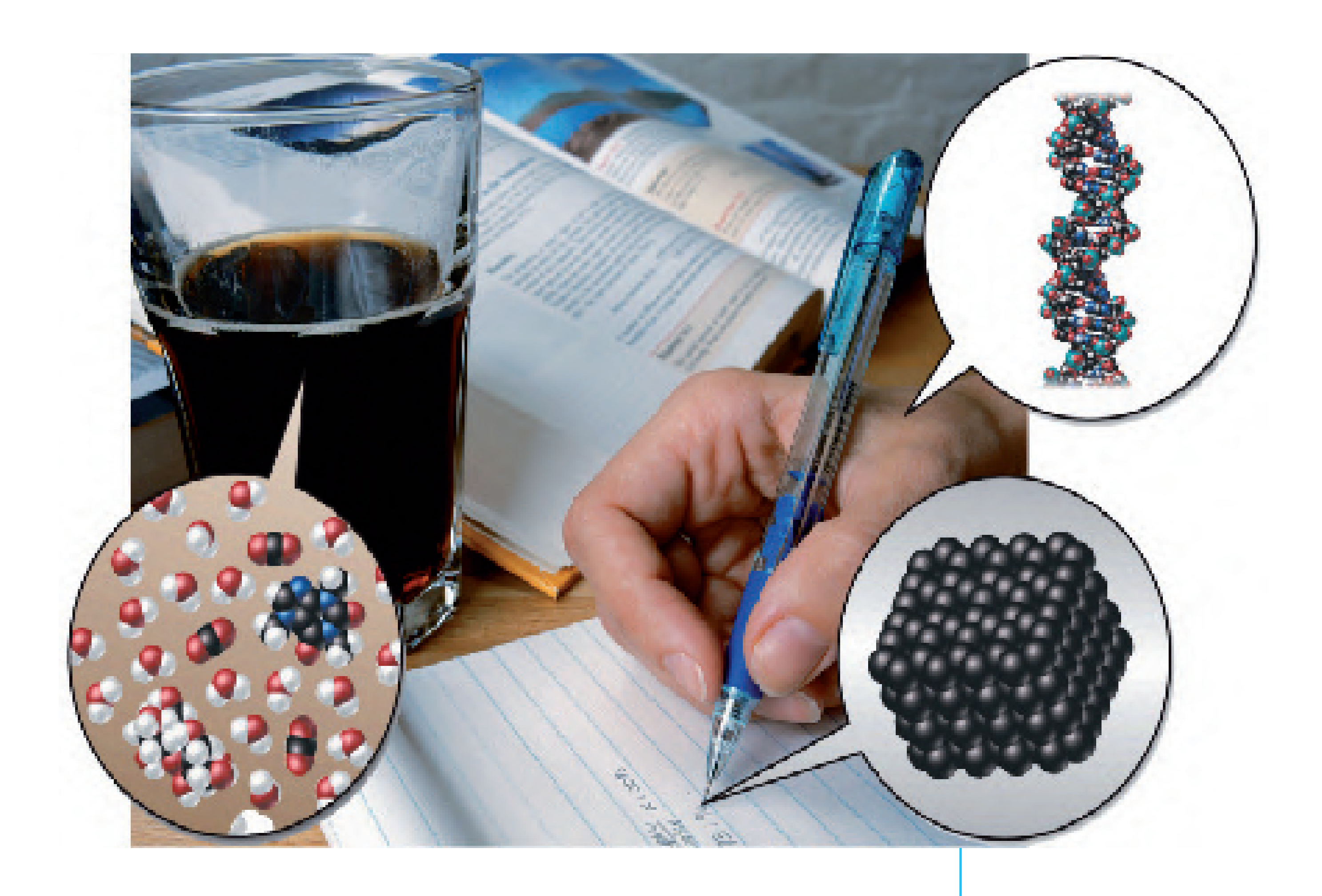
وتثمن اللجنة جهود الخبيرين العلميين الدكتور فاضل سليم متي والدكتور تقي الدين هادي حمدان. كما وتقدم اللجنة الشكر للسيدة خلود مهدي سالم لتقديمها المساعدة لانجاز هذا العمل.

لذا تأمل اللجنة مخلصة موافاة المديرية العامة للمناهج في موقعها على شبكة الانترنت بكل مامن شأنه المساهمة الجادة برفع المستوى العلمي لمادة الكيمياء لطلبتنا الاعزاء....

ومن الله التوفيق

المؤلفون

التمهيد Preface



بعد الانتهاء من دراسة التمهيد يتوقع من الطالب أن :

- [ ] يتمكن من حساب الكتلة المولية للجزيئات.
- [ ] يتعرف على العلاقة بين عدد المولات والكتلة والكتلة المولية ويتمكن من حساب جميع هذه الدوال.
- [ ] يُعرف المولارية ويتمكن من حسابها باستخدام عدد المولات وحجم المحلول.
- [ ] يُعرف اللوغاريتم العشري واللوغاريتم الطبيعي والعلاقة بينهما والقوانين الخاصة بها.
- [ ] يتمكن من حساب اللوغاريتم العشري والطبيعي للاعداد ولوغاريتم الاعداد المقابلة باستخدام الحاسبة اليدوية.

مراجعة لما سبقت دراسته

من الضروري معرفة بعض العلاقات الرياضية والرموز والمصطلحات المستخدمة في الحسابات الكيميائية والتي عرفها الطالب في السنوات السابقة. ان هذه العلاقات تستخدم بشكل واسع في حسابات الامثلة والتمارين والمسائل الحسابية التي تحتويها فصول هذا الكتاب ولا سيما الموضوعات التي تخص الكيمياء التحليلية والكيمياء الفيزيائية.

ملاحظة

في الحسابات الرياضية يكون التقريب ثلاث مراتب عشرية فقط.

اولاً: الوحدات حسب النظام الدولي للوحدات (SI)

يوضح الجدول التالي الوحدات الاساسية ورموزها حسب النظام الدولي للوحدات (SI).

الجدول 1

الكمية الفيزيائية	اسم الوحدة	رمز الوحدة
الكتلة (mass)	كيلو غرام (kilogram)	كغم (kg)
الطول (length)	متر (meter)	متر (m)
الزمن (time)	ثانية (second)	ثا (s)
درجة الحرارة (temperature)	كلفن (Kelven)	كلفن (K)
كمية المادة (quantity)	مول (mole)	مول (mol)
التيارالكهربائي (electric current)	امبير (Ampere)	امبير (A)

ويمكن استخدام الوحدات المشتقة من هذه الوحدات مثل الغرام (g) (gram) والسنتيمتر (cm) (centimeter) اذا تطلبت الحسابات استخدامها.

ثانياً: بعض القوانين المستخدمة للحسابات في هذا الكتاب

1- حساب الكتلة المولية Molar mass (M)

تعرف الكتلة المولية للجزيئات والتي يرمز لها بالرمز (M) بانها عدد الغرامات التي يحتويها المول الواحد من الجزيئات، لذا تكون وحدة الكتلة المولية هي (g/mole). تساوي الكتلة المولية مجموع الكتل الذرية للعناصر في الجزيء الواحد مضروبة بعدد ذرات تلك العناصر. وسنوضح طريقة الحساب بالامثلة الاتية:

مثال 1

احسب الكتلة المولية لمركب كاربونات الصوديوم Na_2CO_3 و فوسفات الكالسيوم $Ca_3(PO_4)_2$. الكتل الذرية للعناصر :

$Na = 23 ; C = 12 ; O = 16 ; Ca = 40 ; P = 31$

الحــل :

$$M(Na_2CO_3) = 2 \times 23 + 1 \times 12 + 3 \times 16 = 106\ g/mol$$

$$M[Ca_3(PO_4)_2] = 3 \times 40 + 2 \times 1 \times 31 + 2 \times 4 \times 16$$
$$= 310\ g/mol$$

تمرين 1

احسب الكتلة المولية للمركبات الاتية : $NaOH$ و $KMnO_4$ و H_2SO_4 و $K_2Cr_2O_7$ و $MgCl_2$. يمكن الحصول على الكتل الذرية للعناصر من الجدول الموجود في نهاية الكتاب .

2- حساب عدد المولات Number of moles (n)

لحساب عدد المولات (n) نستخدم العلاقة التالية التي استخدمناها في السنوات السابقة كثيرا .

$$\text{عدد المولات (مول)} = \frac{\text{الكتلة (m) (غم)}}{\text{الكتلة المولية (M) (غم \ مول)}}$$

ويفضل دائما استخدام العلاقة باللغة الانكليزية على الصورة الاتية :

$$n\,(mol) = \frac{m\,(g)}{M\,(g/mol)}$$

مثال 2

احسب عدد مولات كاربونات البوتاسيوم K_2CO_3 الموجودة في 22 g من هذا المركب .

الحــل :

نحسب اولا الكتلة المولية للمركب K_2CO_3

$$M(K_2CO_3) = 2 \times 39 + 1 \times 12 + 3 \times 16 = 138\ g/mol$$

نستخدم العلاقة اعلاه لحساب عدد المولات n (n)



$$n\,(mol) = \frac{m\,(g)}{M\,(g/mol)} = \frac{22\,(\cancel{g})}{138\,(\cancel{g}/mol)} = 0.16\ mol$$



يمكن استخدام علاقة عدد المولات لحساب الكتلة ايضا وذلك بترتيب المعادلة على الشكل الاتي :

$$m(g) = n\,(mol) \times M\,(g/mol)$$

مثال 3

احسب عدد الغرامات الموجودة في 0.15 mole من NaCl.

الحـــل :

نحسب اولا الكتلة المولية للمركب NaCl

$$M\,(NaCl) = 1 \times 23 + 1 \times 35.5 = 58.5\ g/mol$$

ثم نطبق العلاقة التالية لحساب m

$$m\,(g) = n\,(mol) \times M\,(g/mol)$$

$$m\,(g) = 0.15\,(\cancel{mol}) \times 58.5\,(g/\cancel{mol}) = 8.78\ g$$

3- حساب المولارية (M)* Molarity

التركيز المولاري هو احد طرق التعبير عن التركيز ، وتعرف المولارية بانها عدد مولات المادة المذابة في لتر واحد من المحلول. لحساب المولارية (M) نستخدم العلاقة التالية التي استخدمناها في المرحلة الخامسة.

$$\text{المولارية (مول / لتر)} = \frac{\text{عدد المولات (مول)}}{\text{الحجم (لتر)}}$$

ويفضل دائما استخدام العلاقة باللغة الانكليزية على الصورة الاتية :

$$M\,(mol/L) = \frac{n(mol)}{V(L)}$$

وكما نعرف ان عدد المولات (n) تعرف بالعلاقة الاتية :

$$n\,(mol) = \frac{m(g)}{M(g/mol)}$$

ويمكن التعويض عن عدد المولات بما يساويها ونحول الحجم من وحدة اللتر L الى وحدة المللتر mL لنحصل على العلاقة الاتية :

$$M\,(mol/L) = \frac{\dfrac{m\,(g)}{M\,(g/mol)}}{\dfrac{V\,(mL)}{1000\,(mL/L)}}$$

تمرين 2

احسب عدد مولات كبريتات الصوديوم Na_2SO_4 الموجودة في 14.2 g من هذا المركب.

ج : 0.1 mol

تمرين 3

أجرِ الحسابات الاتية :

أ- احسب عدد مولات حامض الفسفوريك H_3PO_4 الموجودة في 72 g من هذا المركب.

ب - احسب عدد الغرامات الموجودة في 0.75 mole من Na_3PO_4 .

ج : أ) 0.73 mol

ب) 123 g

انتبه !

* ان رمز التركيز المولاري (M) يختلف عن رمز الكتلة المولية (M)

او بشكل ابسط على الصورة الاتية:

$$M\,(mol/L) = \frac{m(g) \times 1000\,(mL/L)}{M(g/mol) \times V\,(mL)}$$

مثال 4

تم اذابة $53\ g$ من كاربونات الصوديوم Na_2CO_3 في دورق حجمي سعته $5\ L$. احسب التركيز المولاري لهذا المحلول.

الحـل:

نحسب اولا الكتلة المولية للمركب Na_2CO_3

$$M\,(Na_2CO_3) = 2 \times 23 + 1 \times 12 + 3 \times 16 = 106\ g/mol$$

نستخدم العلاقة ادناه لحساب عدد المولات (n)

$$n\,(mol) = \frac{m(g)}{M(g/mol)} = \frac{53(g)}{106(g/mol)} = 0.5\ mol$$

نحسب المولارية باستخدام العلاقة الاتية:

$$M\,(mol/L) = \frac{n(mol)}{V\,(L)} = \frac{0.5\,(mol)}{5\,(L)} = 0.1\ mol/L$$

في اغلب الاحيان نستبدل الوحدة $mole/L$ برمز المولارية M نفسها لذا نكتب النتيجة هذه على الصورة الاتية:

$$M\,(mol/L) = 0.1\ mol/L = 0.1\ M$$

مثال 5

احسب عدد الغرامات من هيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$ اللازمة لتحضير محلول تركيزه $0.1\ M$ وحجمه $250\ mL$.

الحـل:

نحسب اولا الكتلة المولية للمركب $Ca(OH)_2$

$$M\,[Ca(OH)_2] = 1 \times 40 + 2 \times 16 + 2 \times 1$$
$$= 74\ g/mol$$

يمكن حساب المولارية M بالعلاقة الاتية:

$$M\,(mol/L) = \frac{m(g) \times 1000\,(mL/L)}{M(g/mol) \times V\,(mL)}$$

وبترتيب هذه المعادلة نحصل منها على كتلة النموذج m:

انتبه !

ان وحدة الحجم قد تكون بوحدة اللتر (L) او الملليتر (mL) او السنتمتر مكعب (cm^3) ، والعلاقة بين هذه الوحدات هي كالاتي:

$1\ L = 1000\ mL$

$1\ L = 1000\ cm^3$

$1\ mL = 1\ cm^3$

تمرين 4

تم اذابة $15\ g$ من حامض الخليك CH_3COOH في $150\ mL$ من الماء وضعت في دورق حجمي سعته نصف لتر واكمل الحجم لحد العلامة. احسب مولارية هذا المحلول.

ج: $0.5\ M$

$$m(g) = \frac{M(mol/L) \times M(g/mol) \times V(mL)}{1000(mL/L)}$$

$$m(g) = \frac{0.1(\cancel{mol}/\cancel{L}) \times 74(g/\cancel{mol}) \times 250(\cancel{mL})}{1000(\cancel{mL}/\cancel{L})}$$

$$m(g) = 1.85\ g$$

تمرين 5

اذيب $4\ g$ من هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$ $M = 40\ g/mol$ في حجم معين من الماء وتم قياس مولارية المحلول وكانت تساوي $0.05\ mole/L$.
احسب حجم الماء باللتر الذي اذيبت فيه العينة.
ج: $2\ L$

4- العلاقة بين عدد الجزيئات او الذرات والمول

يمثل عدد افوكادرو الذي يرمز له بالرمز N_A عدد الاشياء (ذرات او جزيئات) التي يحتويها المول الواحد وقيمته تساوي:

$$N_A = 6.023 \times 10^{23}\ \text{atoms or molecules / mol}$$

حيث (atoms) تعني ذرات و (molecules) تعني جزيئات. والعلاقة بين عدد المولات n (mole) وعدد افوكادرو وعدد الجزيئات أو الذرات هي كالاتي:

عدد الجزيئات او الذرات = عدد المولات (mol) × عدد افوكادرو (atoms or molecules / mol)

وللسهولة تكتب على الصورة الاتية:

$$\text{No. (atoms or molecules)} = n\,(mol) \times N_A\,(\text{atoms or molecules / mol})$$

مثال 6

ماهي عدد الذرات والجزيئات الموجودة في $0.1\ mole$ من غاز الهيدروجين H_2

الحـــل:

لحساب عدد الجزيئات نستخدم العلاقة الاتية:

$$\text{No. molecules} = n\,(mol) \times N_A\,(\text{molecules / mol})$$

$$= 0.1\,(\cancel{mol}) \times 6.023 \times 10^{23}\,(\text{molecules}/\cancel{mol})$$

$$= 6.023 \times 10^{22}\ \text{molecules}$$

وبما ان كل جزيء هيدروجين يحتوي على 2 ذرة من الهيدروجين لذا فعدد الذرات يساوي:

$$\text{No. atoms} = \text{No. molecules} \times 2$$

$$\text{No. atoms} = 6.023 \times 10^{22} \times 2 = 12.046 \times 10^{22}\ \text{atoms}$$

تمرين 6

احسب عدد الذرات والجزيئات الموجودة في $0.16\ mole$ من غاز الاوكسجين O_2.

ج: 0.96×10^{23} molecules
1.92×10^{23} atoms

5- اللوغاريتمات

هنالك نوعان من اللوغاريتمات في الرياضيات هما اللوغاريتم العُشري (اللوغاريتم الاعتيادي) . وقد اتفق على عدم كتابة الاساس (10) حين استعماله .

حيث $\log_{10} y$ يكتب بشكل $\log y$. والذي يمكن تعريفه :

$$\log y = x \Rightarrow y = 10^x$$

فمثلاً : $\log_{10} 7$ يكتب بشكل $\log 7$ وكذلك $\log_{10} 0.05$ يكتب بشكل $\log 0.05$ ومن المفيد هنا ان نذكر بعض اللوغاريتمات للاعداد الصحيحة للعدد 10 معتمدين على أن : $\log 10^n = n$ فمثلاً:

$\log 10^7 = 7$ و $\log 10^4 = 4$ .... الى اخره للأُسس الموجبة.

$\log 0.01 = \log 10^{-2} = -2$ و $\log 0.00001 = \log 10^{-5} = -5$

..... الى اخره للأُسس السالبة.

اما النوع الثاني من اللوغاريتمات فيسمى باللوغاريتم الطبيعي ويرمز له بالرمز $\ln_e y$ الذي اساسه e ذو القيمة 2.718 والذي يمكن تعريفه بالعلاقة:

$$\ln y = x \Rightarrow y = e^x$$

والقوانين التالية تنطبق على كليهما :

1- لوغارتيم حاصل ضرب عددين يساوي مجموع لوغاريتمات هذين العددين:

$$\log Z \times Y = \log Z + \log Y$$

$$\log 5 \times 6 = \log 5 + \log 6$$

2- لوغارتيم حاصل قسمة عددين يساوي الفرق بين لوغاريتميهما

$$\log \frac{Z}{Y} = \log Z - \log Y$$

$$\log \frac{8}{3} = \log 8 - \log 3$$

3- لوغارتيم عدد مرفوع لأُس معين يساوي حاصل ضرب الأُس في لوغاريتم هذا العدد.

$$\log Z^Y = Y \times \log Z$$

$$\log 2^9 = 9 \times \log 2$$

بعد دراستنا للوغاريتمات العشرية والطبيعية وبعض قوانين اللوغاريتمات، سندرس الان كيفية استخدام الحاسبة اليدوية (Calculator) لايجاد لوغاريتم عدد ولوغاريتمات الاعداد المقابلة وكتطبيق لما درسناه سابقاً .

اولاً: ايجاد لوغاريتم العدد

1- في حالة اللوغاريتمات العشرية (log)

نكتب العدد المراد إيجاد لوغاريتمه ثم نضغط على المفتاح log فيظهر الناتج .

مثال 7

جد :

أ) log 7 ، ب) log 13 ، جـ) log 0.08 ، د) log 1.5

الحـــل :

أ) نكتب 7 ثم نضغط على log فيكون الناتج 0.84509804 اي

$\log 7 = 0.84509804$

ب) نكتب العدد 13 ثم نضغط log فيكون الناتج 1.11394335

جـ) نكتب العدد 0.08 ثم نضغط log فيكون الناتج 1.096910013 −

د) نكتب العدد 1.5 ثم نضغط log فيكون الناتج 0.176091259

تمرين 7

جد قيم

أ) log 26.7

ب) log 0.89

جـ) ln 93

د) ln 0.02

باستخدام الحاسبة اليدوية .

(2) في حالة اللوغاريتمات الطبيعية (ln)

نكتب العدد المراد إيجاد لوغاريتمه ثم نضغط على المفتاح ln فيظهر الناتج

مثال 8

جد :

أ) ln 7 ب) ln 13 جـ) ln 0.08 د) ln 1.5

الحـــل :

أ) نكتب العدد 7 ثم نضغط على ln فيكون الناتج 1.94510149

ب) نكتب العدد 13ثم نضغط على ln فيكون الناتج 2.564949357

جـ) نكتب العدد 0.08 ثم نضغط على ln فيكـــون الناتج 2.525728644 −

د) نكتب العدد 1.5ثم نضغط على ln فيكون الناتج 0.405465108

تمرين 8

جد قيم y في العلاقات التالية باستخدام الحاسبة اليدوية، اي جد اللوغاريتم المقابل.

أ) $\log y = 2.6$

ب) $\log y = -1.2$

جـ) $\ln y = 0.7$

د) $\ln y = -3.9$

ثانياً : إيجاد العدد المقابل اذا علم لوغاريتمهُ

1- في حالة اللوغاريتمات العشرية

نكتب لوغاريتم العدد (المعطى) ونضغط على مفتاح 2ndF ويكون مغاير للاســود (اصفر ، ازرق...) ثم نضغط على مفتاح **log** فيظهر العدد المطلوب.

مثال 9

جد الاعداد المقابلة للاعداد التي لوغاريتماتها العشرية هي :

(أ) 0.84509804

(ب) 1.113943352

(جـ) 1.096910013 -

(د) 0.176091259

الحـــل :

(أ) نكتب 0.84509804 ثم نضغط على 2nd F ثم نضغط على مفتاح log
فيظهر 7

(ب) نكتب 1.113943352 ثم نضغط على 2ndF ثم نضغط على مفتاح
log فيظهر 12.99999999 ≈ 13

(جـ) نكتب 1.096910013− ثم نضغط 2nd F ثم نضغط على مفتاح log
فيظهر 0.08

(د) نكتب 0.176091259 نضغط على 2nd F ثم نضغط على مفتاح log
فيظهر 1.5

2- في حالة اللوغاريتمات الطبيعية

نطبق نفس الخطوات المذكور في (1).

مثال 10

جد الاعداد المقابلة للاعداد التي لوغاريتماتها الطبيعية هي :

(أ) 3.22

(ب) 1.78−

الحـــل :

(أ) نكتب 3.22 ثم نضغط على 2nd F ثم نضغط على مفتاح ln فيظهر 25

(ب) نكتب 1.78− ثم نضغط على 2ndF ثم نضغط على مفتاح ln
فيظهر 0.17

المعادلات الرئيسة

العلاقة بين عدد المولات والكتلة المولية (n)   رقم الصفحة 11

$$n\,(mol) = \frac{m\,(g)}{M\,(g/mol)}$$

التركيز المولاري (M)   رقم الصفحة 12

$$M\,(mol/L) = \frac{n(mol)}{V(L)}$$

عدد الذرات او الجزيئات   رقم الصفحة 14

$$No.\ (atoms\ or\ molecules) = n\,(mol) \times N_A\,(atoms\ or\ molecules\,/\,mol)$$

المفاهيم الاساسية

الكتلة المولية (M) Molar mass

هي كتلة 1 مول من اي مركب كيميائي وتحسب من مجموع الكتل الذرية لذرات العناصر المكونة للمركب مضروبة في عددها في هذا المركب.

المولارية (M) Molarity

عدد مولات المادة المذابة في لتر واحد من المحلول .

عدد افوكادرو (N_A) Avogadro's Numder

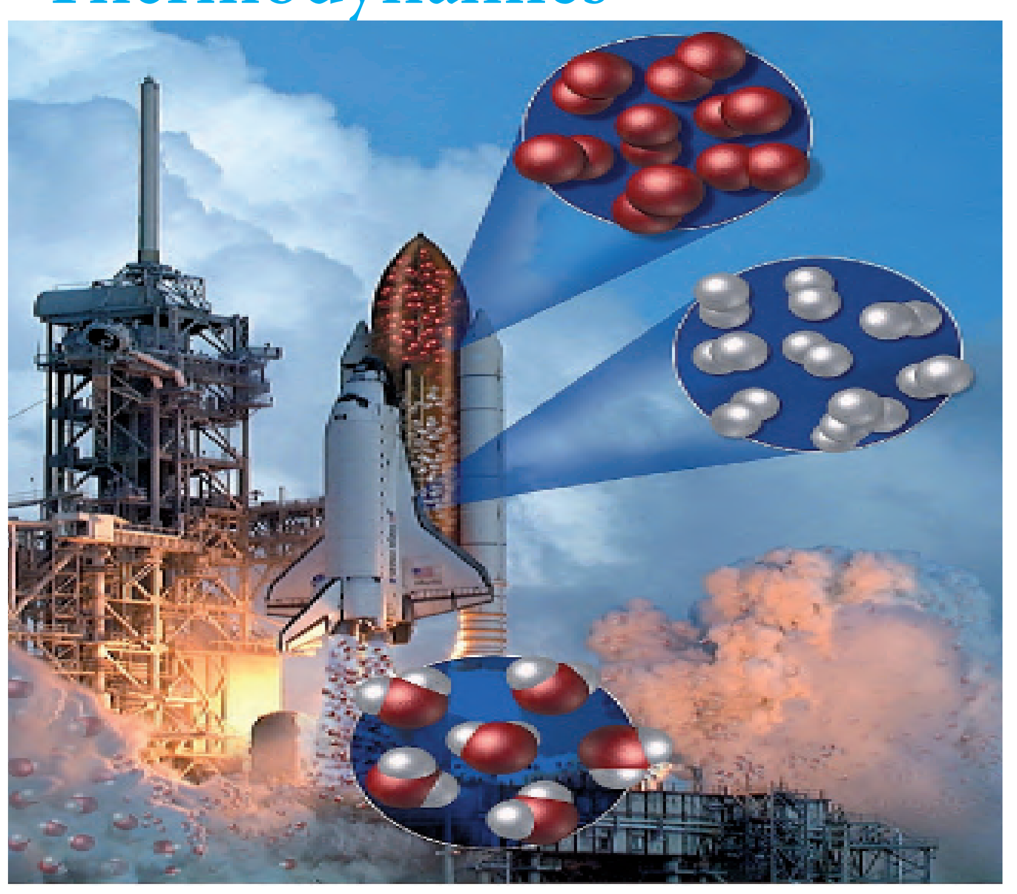
عدد الذرات او الايونات او الجزيئات التي يحتويها المول الواحد وقيمته تساوي $6.023 \times 10^{23}\ mol^{-1}$.

الفصل الاول

1

الثرموداينمك

Thermodynamics



بعد الإنتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن :

- يُعرِف علم الثرموداينمك، الطاقة، وحدات الطاقة، النظام، المحيط، المجموعة، انواع الانظمة.
- يتعرف على مصطلحات الحرارة، السعة الحرارية، الحرارة النوعية، حرارة التفاعل المقاسة تحت ضغط ثابت.
- يتعلم ماذا تعني الانثالبي وما هي علاقتها مع حرارة التفاعل وهل هي دالة حالة من الخواص الشاملة ام المركزة وما هي وحداتها.
- يحدد هل ان التفاعل باعث للحرارة ام ماص للحرارة وربط هذا مع اشارة التغير في انثالبي التفاعل.
- يكتب المعادلة الحرارية مُحدَداً بشروط كتابتها ويبين اختلافها عن المعادلة الكيميائية.
- يميز بين انثالبي التفاعل القياسية وانثالبي التكوين القياسية وانثالبي الاحتراق القياسية ويتمكن من استخراج قيمها من بعضها.
- يتعرف على الطرق المستخدمة لحساب انثالبي التفاعل
- يميز بين العمليات التلقائية وغير التلقائية ويتعرف على دالة الانتروبي وطاقة كبس الحرة.
- يتعلم حساب انتروبي التفاعل القياسية من قيم الانتروبي المطلقة وحساب طاقة كبس الحرة للتفاعل القياسية من قيم طاقة كبس الحرة للتكوين القياسية.
- يفهم معادلة كبس ويبين طريقة استخدامها لمعرفه اتجاه سير التفاعلات الكيميائية بالاعتماد على قيم الانثالبي والانتروبي، ويشتق علاقه تروتن.

1-1 مقدمة

تعرفنا في دراستنا السابقة على عدة انواع من الطاقة مثل الطاقة الحرارية والطاقة الكهربائية والطاقة الميكانيكية والطاقة الضوئية والطاقة النووية والطاقة الكيميائية... الخ، ان هذه الانواع المختلفة من الطاقات تكون مخزونة في جميع المواد وتظهر عند تحولها من شكل الى آخر. يوحي الاختلاف في اشكال الطاقة ان كلاً منها قائم بحد ذاته ولا يوجد بينها علاقة، الا ان هذا غير صحيح، لانه تحت ظروف معينة يمكن تحويل الطاقة من شكل الى آخر.

الثرموداينمك علم يهتم بدراسة الطاقة وتحولاتها ويهدف نحو تحويل اكبر قدر ممكن من الطاقة الحرارية الناتجة من احتراق الوقود الى انواع اخرى من الطاقات مثل الطاقة الميكانيكية للاستفادة منها في عمل المحركات. يفسر علم الثرموداينمك ظواهر عديدة اهمها:

1- سبب حدوث التفاعلات الكيميائية.
2- التنبؤ بحدوث التغيرات الكيميائية والفيزيائية عندما توجد مادة او اكثر تحت ظروف معينة.
3- حدوث بعض التفاعلات تلقائيا واخرى لا تحدث ابداً بشكل تلقائي عند نفس الظروف.
4- سبب حدوث الطاقة المصاحبة للتفاعلات الكيميائية سواء في التفاعلات نفسها او في الوسط المحيط بها.

ومن ناحية اخرى، لا يهتم علم الثرموداينمك بعامل الزمن الذي يستغرقه حدوث التفاعلات، فهو ينبئ فقط فيما اذا كان تفاعل معين (او اي تغير بصورة عامة) قابل للحدوث او غير قابل للحدوث، دون ان يبين سرعة حدوث هذا التغيير، لان سرعة حدوث التفاعل من اهتمام علم الحركيات الذي درسناه في المرحلة الخامسة.

يمكن تقسيم الطاقة بشكل عام الى قسمين رئيسين هما الطاقة الكامنة (Potential Energy) والطاقة الحركية (Kinetic Energy).

تشمل الطاقة الكامنة الطاقة الكيميائية المخزونة في جميع انواع المواد وجميع انواع الوقود. اما بالنسبة للطاقة الحركية فهي تشمل طاقة جميع الاجسام المتحركة مثل الجزيئات والماء المتحرك وكذلك السيارات والطائرات والصواريخ وغيرها. فعلى سبيل المثال، تتحول الطاقة الكامنة في الماء الى طاقة حركية اذا تمت حركة الماء من اعلى الشلال الى اسفله لان الطاقة الناتجة يمكن ان تدور المحرك لتوليد الطاقة الكهربائية. لذا ينص القانون الاول في علم الثرموداينمك على ان "الطاقة لا تفنى ولا تستحدث من العدم ولكن يمكن تحويلها من شكلٍ الى آخر".

2-1 وحدات الطاقة ودرجة الحرارة

ان الوحدات المستخدمة للتعبير عن الطاقة حسب النظام الدولي للوحدات (SI) هي الجول (Joule) ورمزه (J) ويعبر عنه حسب الاتي :

$$1\ J = 1\ kg\ .\ m^2 / s^2$$

حيث kg وحدة الكيلوغرام (kilogram) و m وحدة المتر (meter) و s وحدة الثانية (second).

تعرف الطاقة الحركية (KE) بانها تساوي حاصل ضرب نصف في الكتلة{m (kg)} في مربع السرعة {v (m / s)} .

$$KE = \frac{1}{2}\ m\ .\ v^2$$

فاذا تحرك جسم، كتلته 2 kg مسافة متر واحد 1 m خلال ثانية واحدة 1 s فانه سيمتلك طاقة حركية (KE) مقدارها 1 J.

$$KE = \frac{1}{2}\ (2\ kg)\ .\ (1\ m / s)^2 = 1\ kg\ .\ m^2 / s^2 = 1\ J$$

كما ان وحدات درجة الحرارة المستخدمة في الثرموداينمك هي الكلفن (K) وتحسب من درجة الحرارة بالوحدات السيليزية $^\circ C$ باستخدام العلاقة المعروفة الاتية :

$$T\ (K) = t\ (^\circ C) + 273$$

هل تعلم

ان كل دقة قلب تستهلك 1 J من الطاقة.

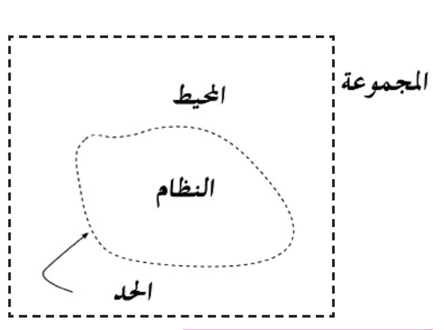
انتبه !

يجب التفريق بين وحدة المتر (m) و الكتلة (m)

3-1 بعض المصطلحات الثرموداينمكية

من اهم المصطلحات الثرموداينمكية هو النظام (System) الثرموداينمكي والذي هو عبارة عن جزء معين من الكون (نهتم بدراسته) يتكون من المادة او المواد المشتركة في حدوث تغيرات فيزيائية وكيميائية محدودة داخل حدود معينة (Boundaries) قد تكون حقيقية او تخيلية اما ما تبقى خارج هذه الحدود فيسمى بالمحيط (Surronding). يسمى النظام والمحيط بالكون (Universe) ولكننا سنطلق عليهما بالمجموعة :

المجموعة = النظام + المحيط



مخطط للنظام والمحيط والحد والمجموعة.

وقد توجد علاقة بين النظام والمحيط وحسب هذه العلاقة يمكن تقسيم النظام الى ثلاثة انواع وهي :

1- النظام المفتوح Open System

يكون النظام مفتوحاً اذا كانت حدود النظام تسمح بتبادل مادة النظام وطاقته مع المحيط . مثال ذلك ، اناء معدني يحتوي على ماء مغلي ، فانه يلاحظ ان مادة النظام ، وهي الماء تتصاعد على شكل بخار الى المحيط ، كما ان حرارة الماء (طاقته) تتسرب الى المحيط ايضاً .

2- النظام المغلق Closed System

يكون النظام مغلقاً اذا كانت حدود النظام تسمح بتبادل الطاقة فقط ولا تسمح بتغيير كمية مادة النظام . فإذا تم اغلاق الاناء المعدني المذكور اعلاه باحكام ، فسوف تتسرب حرارة الماء في هذه الحالة الى المحيط بينما تبقى كمية الماء (مادة النظام) ثابتة .

3- النظام المعزول Isolated System

ويكون النظام معزولاً اذا كانت حدود النظام لا تسمح بتبادل المادة والطاقة مع المحيط اي ان النظام لا يتأثر ابداً بالمحيط ، مثال ذلك ، الثرموس ، حيث انه يحفظ حرارة النظام ومادته من التسرب للمحيط .

وتسمى المتغيرات الفيزيائية للنظام ، التي من الممكن ملاحظتها او قياسها مثل عدد مولات المادة او المواد الموجودة في النظام و الحالة الفيزيائية للمواد والحجم والضغط ودرجة الحرارة بخواص النظام .



انواع الانظمة في الثرموداينمك

4-1 الحرارة Heat

تُعَدُّ الحرارة احد أشكال الطاقة الشائعة في حياتنا اليومية ونرمز للحرارة بالحرف (q)، والحرارة هي انتقال الطاقة الحرارية بين جسمين، درجة حرارتهما مختلفة، اما درجة الحرارة فهي مقياس للطاقة الحرارية. تتناسب الحرارة المفقودة او المكتسبة لجسم ما طردياً مع التغير في درجات الحرارة. ويرمز للتغير بالرمز (Δ) الذي يوضع قبل رمز الدالة المتغيرة. فالتغير في درجة الحرارة يكون على الصورة الآتية :

$$\Delta T = T_f - T_i$$

حيث T_f درجة الحرارة النهائية (f من final وتعني نهائي)، و T_i درجة الحرارة الابتدائية (i من initial وتعني ابتدائي)، لذا فالتناسب بين الحرارة (q) والتغير في درجة الحرارة يمكن كتابته على الصورة الآتية:

$$q \propto \Delta T \qquad (1)$$

ويحول التناسب الى مساواة بضرب ΔT بثابت تناسب يدعى السعة الحرارية C:

$$q = C.\ \Delta T \qquad (2)$$

وتعرف السعة الحرارية (Heat capacity) بانها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كتلة m مقدره بالغرام {m (g)} من اي مادة درجة سيليزية واحدة ووحدتها هي (J / °C). وترتبط السعة الحرارية مع الحرارة النوعية (ς) (Specific heat) بالعلاقة الآتية:

$$C = \varsigma \times m \qquad (3)$$

اما الحرارة النوعية فتعرف على انها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كتلة غرام واحد (1 g) من اي مادة درجة سيليزية واحدة، وحدة الحرارة النوعية هي (J / g . °C). وبتعويض قيمة C من المعادلة (3) في المعادلة (2) نحصل على العلاقة الاتية:

$$q\,(J) = \varsigma\,(J / g\,.\,°C) \times m(g) \times \Delta T(°C)$$

يوضح الجدول (1-1) قيم الحرارة النوعية لبعض المواد.

الجدول 1-1

قيم الحرارة النوعية لبعض المواد عند درجة حرارة (25 °C)

المادة	الحرارة النوعية ς (J/g . °C)
ماء (سائل)	4.18
كحول الاثيل	2.44
ماء (صلب)	2.03
ماء (غاز)	2.01
بريليوم	1.83
مغنيسيوم	1.023
المنيوم	0.90
كالسيوم	0.65
حديد	0.45
سترونتيوم	0.30
فضة	0.24
باريوم	0.20
رصاص	0.13
ذهب	0.13

انتبه !

الحرف اللاتيني (ς) يقرأ زيتا (Zeta)

مثال 1-1

ما مقدار الحرارة الناتجة من تسخين قطعة من الحديد كتلتها 870 g من 5 °C الى 95 °C ؟ علماً ان الحرارة النوعية للحديد 0.45 J / g . °C.

الحـــل :

نجد التغير في درجة الحرارة

$$\Delta T = (T_f - T_i)\,°C = (95-5)\,°C = 90\,°C$$

باستخدام العلاقة التالية نحسب كمية الحرارة q :

$$q\,(J) = \varsigma\,(J/g\,.\,°C) \times m(g) \times \Delta T\,(°C)$$

$$q\,(J) = 0.45\,(J/\not{g}\,.\,°\not{C}) \times 870\,(\not{g}) \times 90\,(°\not{C}) = 35235\,J$$

والحرارة المستهلكة من تسخين قطعة الحديد بوحدة kJ كالاتي :

$$q\,(kJ) = q\,(J) \times \frac{1\,(kJ)}{1000\,(J)}$$

$$q\,(kJ) = 35235\,(\not{J}) \times \frac{1\,(kJ)}{1000\,(\not{J})} = 35.2\,kJ$$

تمرين 1-1

تغيرت درجة حرارة قطعة من المغنيسيوم كتلتها 10 g من 25 °C الى 45 °C مع اكتساب حرارة مقدارها 205 J . احسب الحرارة النوعية لقطعة المغنيسيوم.

ج : 1.03 J/g . °C

5-1 حرارة التفاعل (التغير في الانثالبي) Enthalpy

تحدث اغلب العمليات الكيميائية عند ضغط ثابت، وقليل جداً منها يحدث عند حجم ثابت .لذلك فان الحرارة المصاحبة للتفاعل الكيميائي يجري قياسها بشكل اسهل عند ضغط ثابت (الضغط الجوي) من عملية قياسها عند حجم ثابت . يسمى التغير في حرارة التفاعل عند ضغط ثابت بحرارة التفاعل او التغير في الانثالبي او بشكل ابسط بانثالبي التفاعـــــــــل (**Enthalpy of reaction**) والتي يرمز لها بالرمز (H) وللتغير بالانثالبي ΔH والتي تساوي بالضبط حرارة التفاعل المقاسة عند ضغط ثابت اي :

$$\Delta H = q_P$$

حيث q_P تمثل الحرارة المقاسة عند ضغط ثابت (P من **Pressure** وتعني ضغط) .

فاذا تم اعتبار التفاعل الكيميائي عبارة عن نظام، فقيم التغير في الانثالبي تخبرنا هل ان التفاعل باعث للحرارة او ماص للحرارة. فاذا رمز لانثالبي التفاعل بالرمز ΔH_r (حيث r من **reaction** وتعني تفاعل) فيكون الآتي :

- اذا كانت ΔH_r اصغر من صفر $(\Delta H_r < 0)$ اي: قيم ΔH_r سالبة $(\Delta H_r = -)$ فالتفاعل يكون باعثاً للحرارة (Exothermic reaction).
- اذا كانت ΔH_r اكبر من صفر $(\Delta H_r > 0)$ اي قيم ΔH_r موجبة $(\Delta H_r = +)$ فالتفاعل يكون ماصاً للحرارة (Endothermic reaction).



الالعاب النارية تفاعلات باعثة للحرارة

ويجب ملاحظة ان التغير في انثالبي التفاعل يساوي:

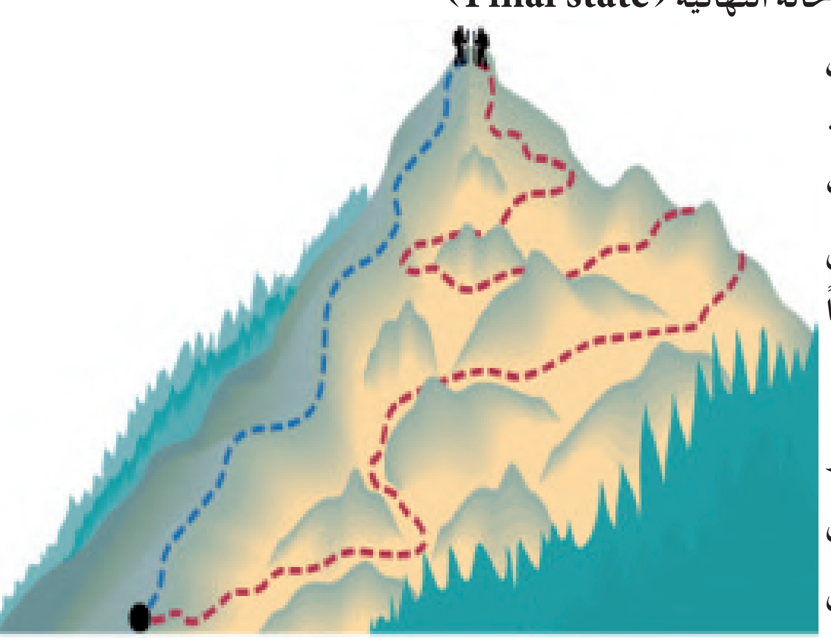


$$\Delta H_r = \Delta H\,(\text{Products}) - \Delta H\,(\text{Reactants})$$

حيث (Products) تعني النواتج و (Reactants) تعني المتفاعلات.

6-1 دالة الحالة State Function

هي تلك الخاصية او الكمية التي تعتمد على الحالة الابتدائية (Initial state) للنظام قبل التغير، والحالة النهائية (Final state) للنظام بعد التغير بغض النظر عن الطريق او المسار الذي تم من خلاله التغير. ومن امثلة دالة الحالة، الانثالبي. وسنتعرف لاحقاً على دوال اخرى مثل الانتروبي وطاقة كبس الحرة التي تمثل دوال حالة ايضاً [الشكل (1-1)].



الشكل 1-1
دالة الحالة تعتمد على الحالة الابتدائية والنهائية للنظام فقط ولا تعتمد على المسارات التي يسلكها النظام. كلا المتسلقين استنفذا نفس الطاقة للوصول الى القمة بالرغم من سلوكهما مسارين مختلفة.

اما الحرارة او الشغل فقيمها تتغير كثيرا بتغير ظروف التجربة، وبالتالي فهي لاتعتبر دوال حالة حيث انها تعتمد على المسار والخطوات التي تم من خلالها التغير، لذا فهي لاتعتمد على الحالة الابتدائية والحالة النهائية للنظام فقط.

لايمكن قياس القيمة المطلقة لدوال الحالة وانما يمكن قياس مقدار التغير (Δ) لهذه الدوال. على سبيل المثال، لايمكن قياس القيمة المطلقة للانثالبي وانما قياس مقدار التغير بالانثالبي والتي تساوي:

$$\Delta H = H_f - H_i$$

حيث f من final وتعني نهائي، و i من initial وتعني ابتدائي.

7-1 الخواص العامة للمواد

تقسم الخواص العامة للمواد الى نوعين:

1- الخواص الشاملة (**Extensive Properties**): وهي تشمل جميع الخواص التي تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الكتلة والحجم والسعة الحرارية والانثالبي والانتروبي والطاقة الحرة .. الخ.

2- الخواص المركزة (**Intensive Properties**): وتشمل جميع الخواص التي لاتعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الضغط ودرجة الحرارة والكثافة والحرارة النوعية ... الخ.

مما تقدم يلاحظ ان الانثالبي دالة حالة وهي خاصية شاملة لانها تعتمد على كمية المادة. فالتغير في انثالبي تفاعل **2 mole** من مادة يساوي ضعف التغير في انثالبي تفاعل **1 mole** من المادة نفسها.

8-1 الكيمياء الحرارية Thermochemistry

علم يهتم بدراسة الحرارة الممتصة (**Absorbed heat**) والمنبعثة (المتحررة) (**Evolved heat**) نتيجة التغيرات الفيزيائية والكيميائية، أو بمعنى أبسط تهتم الكيمياء الحرارية بحساب انثالبي التفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية. وكما اشرنا سابقاً اذا كانت قيم ΔH_r سالبة فالتفاعل يكون باعث للحرارة، اما عندما تكون موجبة فالتفاعل ماص للحرارة. فاذا اعتبرنا ان التفاعل هو النظام، فالتفاعل الباعث للحرارة يحول الطاقة الحرارية من النظام الى المحيط وكما هو في التفاعل الكيميائي والتغيير الفيزيائي الاتيين:

تفاعل كيميائي $$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(l)} + Energy$$

تغير فيزيائي $$H_2O_{(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)} + Energy$$

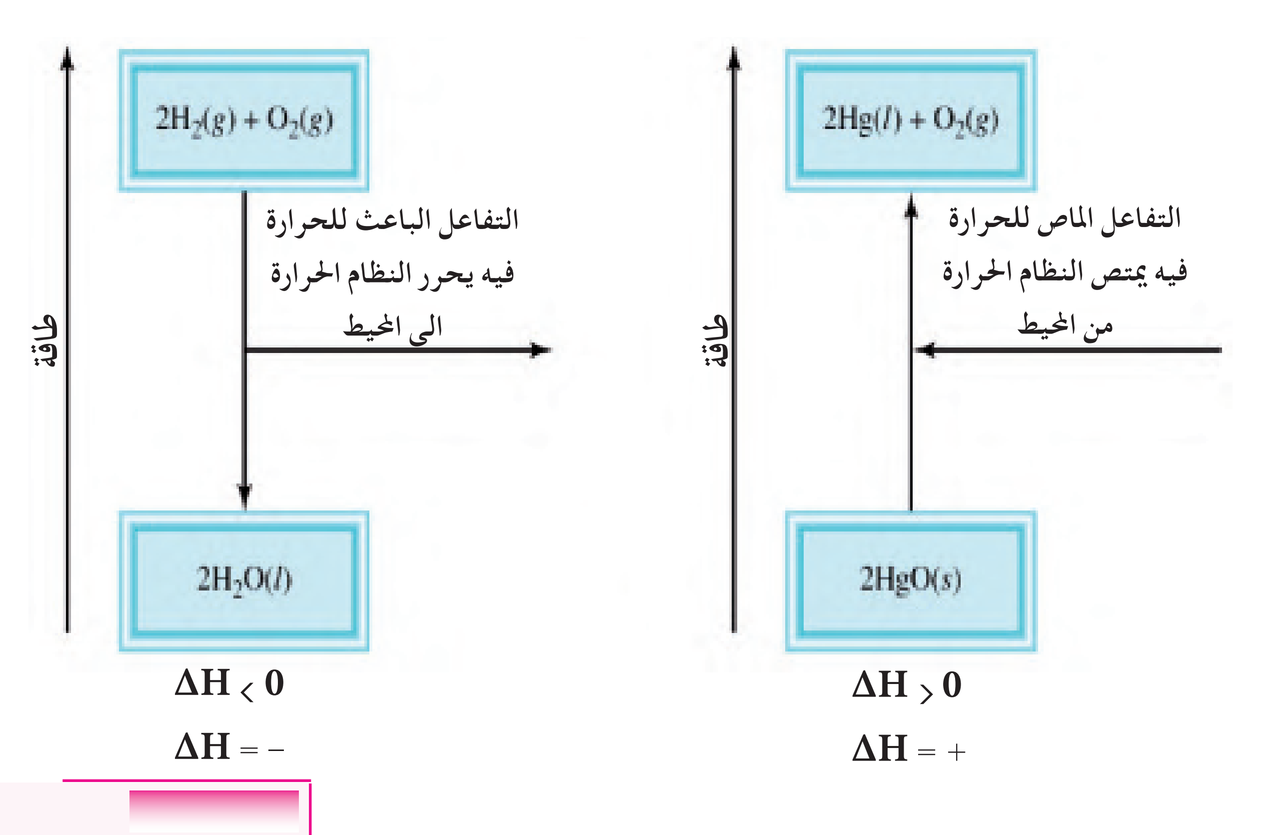
انتبه !

عندمـــــا تُكتب كلمة الطاقة (**Energy**) في جهة المتفاعلات فالتفاعل ماص للحرارة. وعندمـــــا تُكتب كلمة الطاقـــة (**Energy**) في جهة النواتج فالتفاعل باعث للحرارة.

اما التفاعل الماص للحرارة ففيه يمتص النظام الطاقة الحرارية من المحيط وكما هو في التفاعل الكيميائي والتغيير الفيزيائي الاتيين:

تفاعل كيميائي $$2HgO_{(s)} + Energy \longrightarrow 2Hg_{(l)} + O_{2(g)}$$

تغير فيزيائي $$H_2O_{(s)} + Energy \longrightarrow H_2O_{(l)}$$



$\Delta H < 0$

$\Delta H = -$

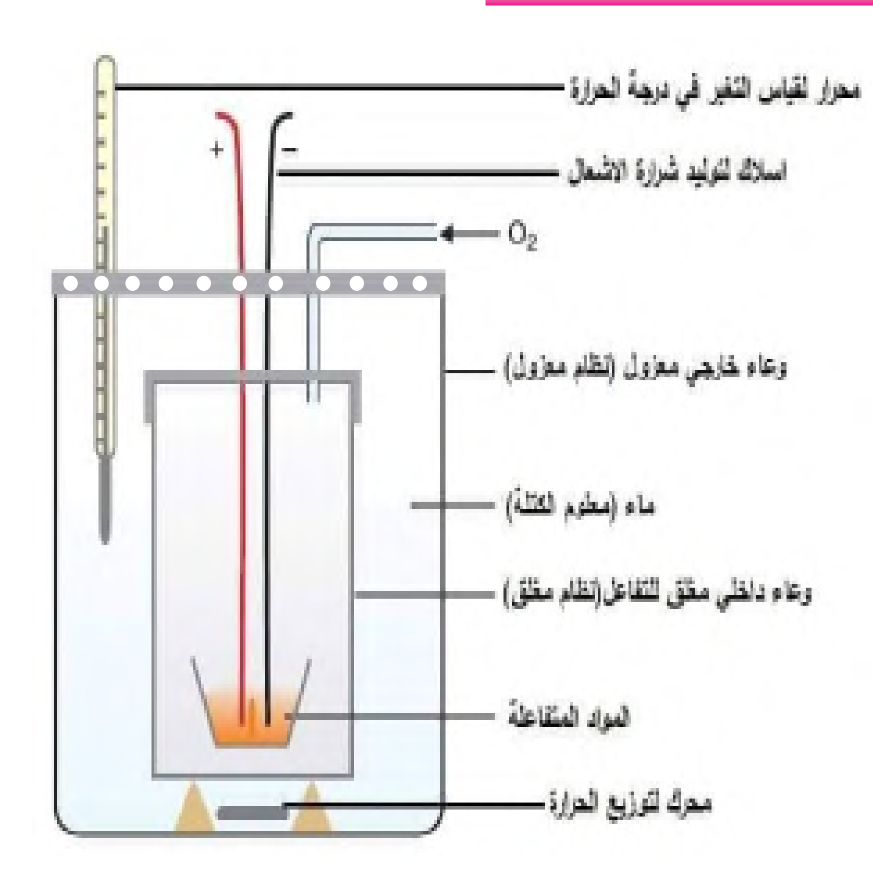
$\Delta H > 0$

$\Delta H = +$

تفاعلات باعثة وماصة للحرارة

9-1 قياس انثالبي التفاعل

يستخدم لقياس حرارة التفاعل (انثالبي التفاعل) الممتصة او المتحررة في التفاعل الكيميائي عند ثبوت الضغط جهاز يسمى المسعر (**Calorimeter**). توضع فيه كميات معروفة من المواد المتفاعلة. يتكون المسعر من وعاء للتفاعل مغمور في كمية معينة من الماء (معروفة الكتلة) موجودة في وعاء معزول عزلاً جيداً. ويوضح الشكل (**2-1**) المسعر الحراري المستخدم لقياس انثالبي التفاعلات. وبما ان الحرارة المتحررة من التفاعل ترفع درجة حرارة الماء والمسعر لذا يمكن قياس كميتها من الزيادة في درجة الحرارة اذا كانت السعة الحرارية للمسعر ومحتوياته معروفة.



الشكل 2-1
المسعر الحراري المستخدم لقياس انثالبي التفاعلات تحت ضغط ثابت.

مثال 1-2

باستخدام المسعر الموضح في الشكل (3-2)، وضعت 3 g من مركب الكلوكوز ($C_6H_{12}O_6$) الكتلة المولية للكلوكوز (180 g / mole) في وعاء العينة ثم ملئ وعاء التفاعل بغاز الاوكسجين. وضع هذا الوعاء داخل الوعاء المعزول الذي ملئ بكمية 1200 g من الماء (الحرارة النوعية للماء 4.2 J / g. °C) وكانت درجة الحرارة الابتدائية تساوي 21.0°C . احرق بعد ذلك المزيج وعند قياس درجة الحرارة وجد ان التفاعل رفع درجة حرارة المسعر ومحتوياته الى 25.5 °C. احسب كمية الحرارة المتحررة بوحدة kJ نتيجة احتراق 1 mole من الكلوكوز. على فرض ان السعة الحرارية للمسعر مهملة.

الحـــل:

التغير في درجات الحرارة

$$\Delta T = (T_f - T_i)\,°C = (25.5 - 21.0)\,°C = 4.5\,°C$$

يمكن إيجاد كمية الحرارة باستخدام العلاقة التالية لان السعة الحرارية للمسعر مهملة.

$$q\,(J) = \text{ς}\,(J / g\,.\,°C) \times m\,(g) \times \Delta T\,(°C)$$

$$q\,(J) = 4.2\,(J / g\,.\,°C) \times 1200\,(g) \times 4.5\,(°C) = 22680\,J$$

وبما اننا نريد حساب الحرارة المتحررة فإن هذه الكمية من الحرارة يجب أن تكون سالبة، أي تساوي(22680 J −). ولكوننا نحتاج الحرارة المتحررة من احتراق 1 mole من الكلوكوز فيجب ان نقسم هذه الحرارة على عدد المولات المكافئة في 3 g من الكلوكوز. ونستخدم لهذا الغرض العلاقة التي تربط عدد المولات (n) مع الكتلة (m) والكتلة المولية (M).

$$n\,(mol) = \frac{m\,(g)}{M\,(g / mol)} = \frac{3\,(\cancel{g})}{180\,(\cancel{g} / mol)} = 0.017\,mol$$

لذا فالحرارة المتحررة من احتراق 1 mole من الكلوكوز تساوي:

$$q = \frac{-22680\ J}{0.017\ mol} = -\ 1334118\ J/\ mol$$

وطالما ان هذه الحرارة تم قياسها في المسعر المفتوح تحت تاثير الضغط الجوي اي بثبوت الضغط فمعنى انها تمثل انثالبي التفاعل اي :

$$\Delta H = q_p = -\ 1334118\ J/\ mol$$

والوحدة $J/\ mol$ هي وحدة الانثالبي . ولايجادها بوحدة kJ تحول وحدة J الى kJ وحسب الاتي :

$$\Delta H\ (kJ/mol) = \Delta H\ (J/\ mol) \times \frac{1\ (kJ)}{1000\ (J)}$$

$$\Delta H\ (kJ/mol) = -\ 1334118\ (\cancel{J}/\ mol) \times \frac{1\ (kJ)}{1000\ (\cancel{J})}$$
$$= -\ 1334\ kJ/mol$$

لذا فكمية الحرارة ، اي : انثالبي احتراق مول واحد من الكلوكوز تساوي $-\ 1334\ kJ/mol$.

تمرين 2-1

اذا تم حرق $3\ g$ من مركب الهيدرازين (N_2H_4) (كتلته المولية تساوي $32\ g/mole$) في مسعر مفتوح يحتوي على $1000\ g$ من الماء (الحرارة النوعية للماء $4.2\ J/g.\ ^\circ C$) فإن درجة الحرارة ترتفع من $24.6\ ^\circ C$ الى $28.2\ ^\circ C$. احسب الحرارة المتحررة نتيجة الاحتراق والانثالبي لاحتراق $1\ mole$ من الهيدرازين بوحدة kJ/mol على افتراض ان السعة الحرارية للمسعر مهملة .

ج: $-\ 161\ kJ/mol$

10-1 المعادلة الكيميائية الحرارية

تختلف كتابة المعادلة الكيميائية الحرارية (التي تعبر عن التفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية) عن كتابة المعادلات الكيميائية الاخرى. فلابد للمعادلة الكيميائية الحرارية ان تبين ما يأتي :

1 - اشارة التغير في الانثالبي المصاحبة للتفاعل الكيميائي او التغير الفيزيائي اي ان تكون ذات اشارة سالبة او موجبة . فالاشارة الموجبة للانثالبي تعني ان التفاعل او العملية ماصة للحرارة . فعلى سبيل المثال، يعبر عن عملية انصهار الجليد :

$$H_2O_{(s)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = 6\ kJ/mol$$

وهذا يعني انه يتم امتصاص حرارة مقدارها $6\ kJ/mol$ عند درجة حرارة $25\ ^\circ C$ وضغط $1\ atm$. ويمكن تضمين الحرارة الممتصة في المعادلة الحرارية نفسها بوضعها مع المواد المتفاعلة (الطرف الايسر للتفاعل) وعلى الشكل الاتي :

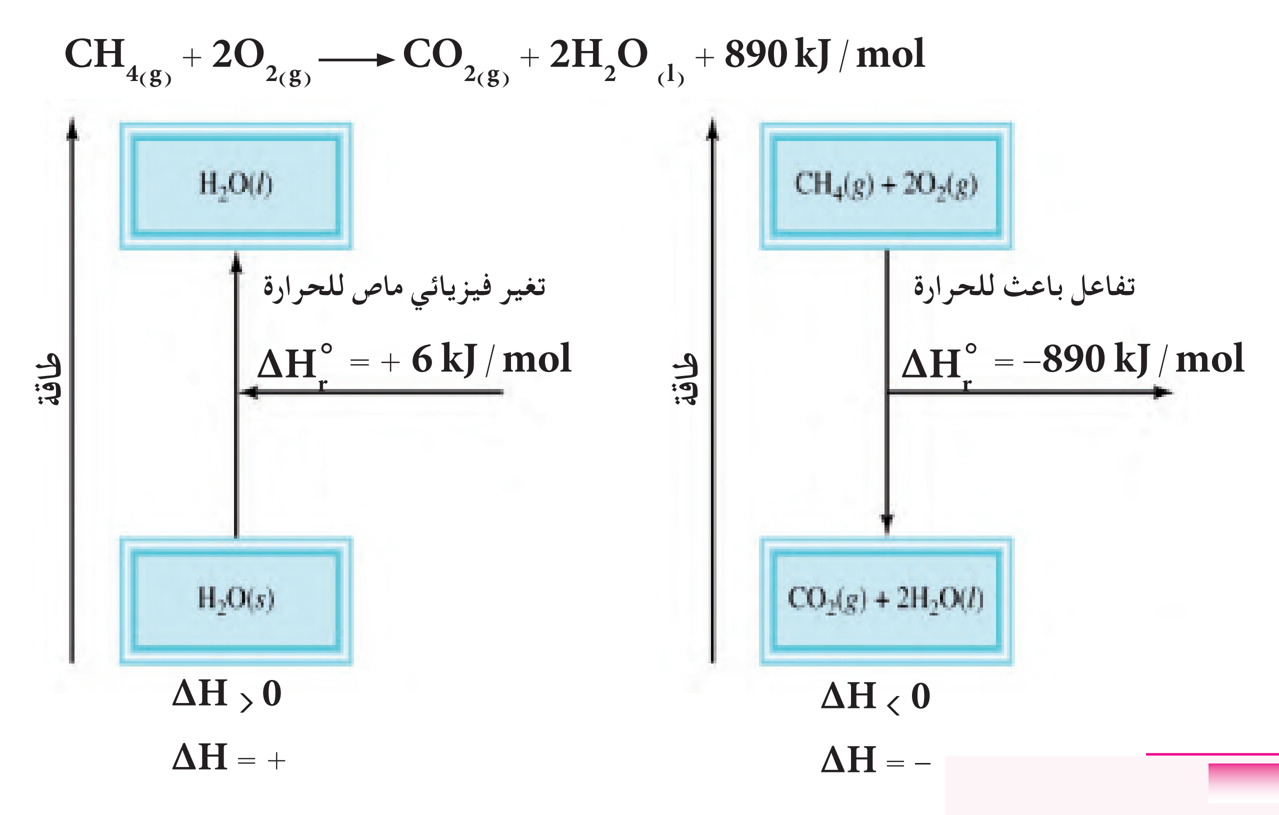
$$H_2O_{(s)} + 6\ kJ/mol \longrightarrow H_2O_{(l)}$$

اما الاشارة السالبة للانثالبي فانها تعني ان العملية باعثة للحرارة. فعلى سبيل المثال، التفاعل الاتي:

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \quad \Delta H = -890\ kJ/mol$$

وهذا يعني انه تم تحرر (انبعاث) حرارة مقدارها **890 kJ / mol** عند حرق **1 mole** من غاز الميثان عند درجة حرارة $25\ °C$ وضغط **1 atm**. وعندما تكون الحرارة منبعثة في التفاعل الحراري فيمكن كتابتها ضمن التفاعل الكيميائي مع النواتج ، فالتفاعل اعلاه يمكن اعادة كتابته على الصورة الاتية:

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + 890\ kJ/mol$$



انصهار الجليد ماص للحرارة وتفاعل احتراق الميثان تفاعل باعث للحرارة.

2 - يجب ذكر الحالة الفيزيائية للمواد الداخلة في التفاعل والناتجة منه وتستخدم لهذا الغرض عادة حروف هي **s** (من **solid** وتعني صلب) و **l** (من **liquid** وتعني سائل) و **g** (من **gas** وتعني غاز) و **aq** (من **aqueous** وتعني "محلول مائي"). ويعود السبب في ذلك لان كمية الحرارة الممتصة او المتحررة تتغير بتغير الحالة الفيزيائية لمواد التفاعل، والمثال التالي يوضح ذلك:

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = -286 \ kJ/mol$$

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)} \qquad \Delta H = -242 \ kJ/mol$$

3 – اذا تم عكس العملية (تفاعل كيميائي او تغير فيزيائي) فاشارة انثالبي التفاعل تتغير من الموجب للسالب اذا كانت اشارتها موجبة في الاصل، ومن السالب للموجب اذا كانت اشارتها سالبة في الاصل.

$$H_2O_{(s)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = 6 \ kJ/mol$$

$$H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2O_{(s)} \qquad \Delta H = -6 \ kJ/mol$$

انتبه !

ان الفقرة (3) هي احدى تطبيقات قانون لابلاس. حيث ان مفهومه كمية الحرارة المنبعثة تساوي كمية الحرارة الممتصة لأي تفاعل كيميائي أو تغير فيزيائي.

4 – عند ضرب أو قسمة طرفي المعادلة بمعامل عددي معين يجب ان تجري نفس العملية على قيمة الانثالبي.

$$H_2O_{(s)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = 6 \ kJ/mol$$

$$2H_2O_{(s)} \longrightarrow 2H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = 2 \times 6 \ kJ/mol = 12 \ kJ/mol$$

11-1 انثالبي التفاعل القياسية Standard Enthalpy of Reaction

عندما يتم قياس قيمة الانثالبي عند الظروف القياسية المحيطة بالتفاعل والتي هي درجة حرارة $25\ ^\circ C$ ($298\ K$) وضغط $1\ atm$، تسمى القيمة المقاسة بالانثالبي القياسية للتفاعل ويرمز لها بالرمز ΔH°_r. ولابد هنا ان نشير الى عدم الالتباس مع الظروف القياسية التي اشرنا لها في السنوات السابقة عند دراستنا للغازات ورمزنا لها بالرمز (Standard Temperture and Pressure) (STP) والتي هي درجة حرارة $0\ ^\circ C$ ($273\ K$) وضغط $1\ atm$.



لنكتب الان تفاعلاً حرارياً يشتمل على جميع النقاط التي اشير اليها اعلاه.

$$C_5H_{12(l)} + 8O_{2(g)} \longrightarrow 5CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)} \quad \Delta H^\circ_r = -3523 \ kJ/mol$$

والتي نقرأها على الصورة الآتية:

ان مول واحد من البنتان السائل C_5H_{12} تم حرقة مع 8 مول من غاز الاوكسجين

لينتج 5 مول من ثنائي اوكسيد الكاربون الغاز و 6 مول من الماء السائل وتحررت حرارة مقدارها 3523 kJ من عملية الحرق عند ظروف قياسية هي $25\ ^\circ C$ وضغط 1 atm .

12-1 انواع الانثالبيات

1-12-1 انثالبي التكوين القياسية Standard Enthalpy of Formation

يرمز لإنثالبي التكوين القياسية بالرمز ΔH_f° (f من formation وتعني تكوين) وتعرف بانها الحرارة اللازمة (ممتصة او منبعثة) لتكوين مول واحد من اي مركب من عناصره الاساسية المتواجدة بأثبت صورها في الظروف القياسية $25\ ^\circ C$ وضغط 1 atm . ونعني العناصر بأثبت صورها اي حالتها القياسية عند الظروف القياسية المشار اليها . فالهيدروجين تكون حالته الغازية هي الصورة الاثبت والزئبق السائل والمغنسيوم الصلب هي الصور الاثبت لانها تمثل الحالات الموجودة تحت الظروف القياسية $25\ ^\circ C$ وضغط 1 atm . توجد لبعض العناصر اكثر من صورة في الظروف القياسية، مثال ذلك فعنصر الكاربون يمكن ان يوجد على شكل كرافيت (graphite) وماس (diamond)، ولكن يعتبر الكرافيت هو الصورة الاثبت، والكبريت يمكن ان يوجد على صورة كبريت معيني ($S_{rhombic}$) وكبريت موشوري ($S_{orthorhombic}$) لكن المعيني هو الاثبت.

ومن المتفق عليه (حسب الاتحاد الدولي للكيمياء الصرفة والتطبيقية IUPAC) ان قيمة ΔH_f° لجميع العناصر في حالتها القياسية (اثبت صورة للعنصر) تساوي صفراً.

$$\Delta H_f^\circ\ (\text{Element}) = 0\ \text{kJ/mol}$$

حيث ان (Element) تعني عنصراً.

فطالما ان الاوكسجين الغاز هو أثبت صورة للاوكسجين فقيمة $\Delta H_f^\circ(O_2) = 0\ \text{kJ/mol}$ وكاربون الكرافيت (graphite) هو اثبت صورة من كاربون الماس (diamond) لذا $\Delta H_f^\circ(C_{(graphite)}) = 0\ \text{kJ/mol}$ وهكذا. والامثلة التالية توضح معادلات التكوين لبعض المواد :

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_f^\circ (H_2O_{(l)}) = -286\ kJ/mol$$

$$\frac{3}{2} H_{2(g)} + 2O_{2(g)} + \frac{1}{4} P_{4(s)} \longrightarrow H_3PO_{4(s)} \qquad \Delta H_f^\circ (H_3PO_{4(s)}) = -1279\ kJ/mol$$

$$Mg_{(s)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow MgCl_{2(s)} \qquad \Delta H_f^\circ (MgCl_{2(s)}) = -642\ kJ/mol$$

$$C_{(graphite)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H_f^\circ (CO_{2(g)}) = -393.5\ kJ/mol$$

يبين الجدول (1-2) قيم ΔH_f° لبعض المركبات الكيميائيــــــــــــة. نلاحظ دائما ظهور كسور في المعادلة الحرارية، ويعود ذلك بسبب كتابة المعادلة الكيميائية التي تمثل تكوين مول واحد من المركب المراد تكوينه. لذا نلجأ لتغيير عدد مولات المواد المتفاعلة.

يجب الانتباه الى أن المعادلة الحرارية التي تحقق شروط الانثالبي القياسية للتكوين ΔH_f° تمثل تكون مول واحد من المادة ومن عناصرها الاساسية باثبت صورها. لكن يجب ان نتذكر ان حرارة التفاعل القياسية لتفاعل ما ΔH_r° قد لا تساوي حرارة التكوين القياسية ΔH_f°. فعلى سبيل المثال، نجد ان ΔH_r° للتفاعل التالي الباعث للحرارة تساوي $-72\ kJ$.

$$H_{2(g)} + Br_{2(L)} \longrightarrow 2HBr_{(g)} \qquad \Delta H_r^\circ = -72\ kJ$$

وعند النظر لهذه المعادلة نجد ان مولين من HBr قد تكون نتيجة هذا التفاعل. لذا فان نصف الحرارة اي $-36\ kJ$ يجب ان تنبعث عندما يتكون مول واحد من HBr من عناصرها الاساسية بأثبت صورها لذا فأنثالبي التكوين القياسية للمركب HBr تساوي :

$$\Delta H_f^\circ (HBr) = \frac{1}{2}\ \Delta H_r^\circ = \frac{-72}{2}\ kJ/mol = -36\ kJ/mol$$

وهذا تم استنتاجه من قسمة طرفي المعادلة على 2

$$\frac{1}{2}\ H_{2(g)} + \frac{1}{2}\ Br_{2(g)} \longrightarrow HBr_{(g)}$$

الجدول 1-2

قيم انثالبي التكوين القياسية ΔH_f° لبعض المركبات

المادة	ΔH_f° (kJ / mol)
$Ag_2S_{(s)}$	-32
$BaCO_{3(s)}$	-1219
$CaCl_{2(s)}$	-795
$CH_{4(g)}$	-75
$CH_3OH_{(l)}$	-239
$CO_{2(g)}$	-393.5
$C_2H_{2(g)}$	+227
$C_4H_{10(g)}$	-125
$CuSO_{4(s)}$	-770
$KClO_{3(s)}$	-391
$MgSO_{4(l)}$	-1278
$H_2O_{(l)}$	-286
$H_2O_{(g)}$	-242
$HNO_{3(l)}$	-173
$HBr_{(g)}$	-36
$HI_{(g)}$	+26

مثال 1-3

اذا علمت ان انثالبي التكوين القياسية للبنزين C_6H_6 تساوي $\Delta H_f^\circ (C_6H_6) = 49\ kJ/mol$ اكتب المعادلة الكيميائية الحرارية للتفاعل بحيث تكون ΔH_r° مساوية الى $\Delta H_f^\circ (C_6H_6)$.

الحـــل :

لابد ان يتكون مول واحد من C_6H_6 من عناصره الاساسية باثبت صورها عند الظروف القياسية $25\ ^\circ C$ وضغط $1\ atm$.

$$6C_{(graphite)} + 3H_{2(g)} \longrightarrow C_6H_{6(l)}$$

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ (C_6H_6) = 49\ kJ/mol$$

تمرين 1-3

اذا علمت ان حرارة التكوين القياسية لحامض الكبريتيك $\Delta H_f^\circ (H_2SO_4)$ تساوي ($-811\ kJ/mol$). اكتب المعادلة الكيميائية الحرارية للتفاعل بحيث تكون ΔH_r° مساوية الى $\Delta H_f^\circ (H_2SO_4)$.

مثال 1-4

اي من التفاعلات التالية تساوي قيمة انثالبي التفاعل القياسية ΔH_r° لها الى قيمة انثالبي التكوين القياسية ΔH_f° للمركبات المتكونة.

$$(1)\quad 4Fe_{(s)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2Fe_2O_{3(s)} \quad \Delta H_r^\circ = -1625\ kJ$$

$$(2)\quad C_{(graphite)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H_r^\circ = -394\ kJ$$

$$(3)\quad CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H_r^\circ = -283\ kJ$$

الحـــل :

التفاعل (1) لا تساوي انثالبي التفاعل القياسية له الى انثالبي التكوين القياسية للمركب Fe_2O_3 لان الناتج هو 2 mole.

التفاعل (2) تساوي انثالبي التفاعل القياسية له الى انثالبي التكوين القياسي للمركب CO_2 وذلك لانه يحقق الشرطين بتكوين مول واحد من CO_2 من عناصره الاساسية باثبت صورها.

التفاعل (3) لا تساوي ΔH_r° له الى $\Delta H_f^\circ (CO_{2(g)})$ وذلك لان المواد المتفاعلة ليست عناصر باثبت صورها لانه CO مركب.

الجواب التفاعل (2)

تمرين 1-4

احسب انثالبي التفاعل القياسية ΔH_r° للتفاعل التالي اذا علمت ان انثالبي التكوين القياسية لفلوريد الهيدروجين (HF) تساوي $\Delta H_f^\circ (HF) = -271\ kJ/mol$

$$H_{2(g)} + F_{2(g)} \longrightarrow 2HF_{(g)}$$

ج: $-542\ kJ/mol$

تمرين 1-5

احسب انثالبي التفاعل القياسية للتفاعل الاتي:

$$4Al_{(s)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2Al_2O_{3(s)}$$

$$\Delta H_r^\circ = ?\ kJ$$

اذا علمت ان حرارة التكوين القياسية لاوكسيد الالمنيوم $\Delta H_f^\circ (Al_2O_3) = -1670 kJ/mol$

ج: $-3340\ kJ$

2-12-1 انثالبي الاحتراق القياسية Standard Enthalpy of Combustion

تشمل تفاعلات الاحتراق تفاعل المواد (الوقود) مع الاوكسجين. ففي الانظمة البايولوجية يُعَدُّ الغذاء هو الوقود وعند حرقه داخل الجسم تتحول المواد الكاربوهيدراتية الى سكر الكلوكوز لتزويد الجسم بالطاقة. واحدى طرائق تدفئة المنازل او طبخ الغذاء هي حرق غاز البيوتان. ان حرق مول واحد من غاز البيوتان يحرر 2873 kJ− من الطاقة حسب المعادلة الاتية:

$$C_4H_{10(g)} + \frac{13}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 4CO_{2(g)} + 5H_2O_{(l)} \quad \Delta H^\circ_c = -2873\ kJ/mol$$

معظم السيارات تسير نتيجة لحرق الكازولين في محركاتها. ويعبر عن الكازولين على الاغلب بسائل الاوكتان (C_8H_{18}). ان حرق مول واحد من الاوكتان يحرر 5471 kJ من الطاقة.

$$C_8H_{18\,(l)} + \frac{25}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 8CO_{2(g)} + 9H_2O_{\,(l)} \quad \Delta H^\circ_c = -5471\ kJ/mol$$

ومثال آخر لتفاعلات الاحتراق هو التفاعل الحاصل بين الهيدروجين والاوكسجين.

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \quad \Delta H^\circ_c = -286\ kJ/mol$$

يزود احتراق الهيدروجين الطاقة التي ترفع سفن الفضاء الى القمر.

يرمز لانثالبي الاحتراق القياسية بالرمز ΔH°_c (c من combustion وتعني احتراق) وتعرف بانها الحرارة المصاحبة من حرق مول واحد من اي مادة حرقاً تاماً مع الاوكسجن عند الظروف القياسية من درجة حرارة $25\ ^\circ C$ وضغط 1 atm . يبين الجدول (1−3) قيم انثالبي الاحتراق القياسية لبعض العناصر والمركبات الكيميائية.

من المفيد أن نذكر أن نواتج حرق العناصر مع الاوكسجين يؤدي الى تكوين أكاسيدها. اما حرق المواد العضوية الشائعة فينتج عنها غاز ثنائي أوكسيدالكاربون والماء السائل باعثاً حرارة نتيجة هذا الاحتراق. فعلى سبيل المثال عند حرق الكلوكوز $C_6H_{12}O_6$ داخل جسم الكائن الحي يزود الجسم بالطاقة الكافية ليقوم بمهامه الحيوية.

$$C_6H_{12}O_{6\,(s)} + 6O_{2(g)} \longrightarrow 6CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)} \quad \Delta H^\circ_c = -2808\ kJ/mol$$

ان الشرط الاساسي لتساوي انثالبي التفاعل القياسية ΔH°_r وانثالبي الاحتراق القياسية ΔH°_c هي حرق مول واحد من المادة مع كمية وافية من الاوكسجين. ان أغلب تفاعلات الاحتراق هي تفاعلات باعثة للحرارة.

مثال 5-1

اكتب المعادلة الكيميائية الحرارية لحرق الكحول الاثيلي السائل $(C_2H_5OH_{(l)})$. اذا علمت ان

$$\Delta H^\circ_c (C_2H_5OH_{(l)}) = -1367 \text{ kJ/mol}$$

الحل:

يحرق مول واحد من كحول الاثيل السائل $(C_2H_5OH_{(l)})$ مع كمية وافية من O_2 ليبعث حرارة مقدارها -1367 kJ/mol.

$$C_2H_5OH_{(l)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)}$$

$$\Delta H^\circ_c (C_2H_5OH_{(l)}) = -1367 \text{ kJ/mol}$$

تمرين 6-1

اكتب معادلة تفاعل احتراق غاز البروبان (C_3H_8) اذا علمت ان

$$\Delta H^\circ_c (C_3H_8) = -2219 \text{ kJ/mol}$$

3-12-1 انثالبي التغيرات الفيزيائية Enthalpy of physical changes

تعرفنا في دراستنا السابقة بان حالات المادة تتغير من طور الى طور آخر. فالتحول من الحالة السائلة الى الحالة الغازية تسمى عملية التبخر (vaporization). وتسمى الحرارة اللازمة لتبخر مول واحد من اي مادة بانثالبي التبخر ويرمز لها ΔH_{vap} (vap من vaporization وتعني تبخر). فمثلاً يتبخر مول واحد من الماء السائل الى بخار الماء ممتصاً حرارة مقدارها 44 kJ وحسب المعادلة الاتية:

$$H_2O_{(l)} \xrightarrow{\text{vaporization}} H_2O_{(g)} \quad \Delta H_{vap} = 44 \text{ kJ/mol}$$

وعكس هذا التفاعل هو التكثيف اي تحول بخار الماء الى سائل. يرمز لانثالبي التكثيف بالرمز ΔH_{cond} (cond من condensation وتعني تكثيف). وبما ان هذا التفاعل هو عكس عملية التبخر لذلك فقيمة ΔH_{cond} للماء هي نفسها ΔH_{vap} وبعكس الاشارة.

$$H_2O_{(g)} \xrightarrow{\text{condesation}} H_2O_{(l)} \quad \Delta H_{cond} = -44 \text{ kJ/mol}$$

وهناك عملية فيزيائيةاخرى هي انتقال حالة المادة من الطور الصلب الى الطور السائل وتسمى عملية الانصهار (Fusion) ويرمز للحرارة اللازمة لانصهار مول واحد من اي مادة صلبة وتحولها الى الطور السائل بانثالبي الانصهار ΔH_{fus} (fus من fusion وتعني انصهار). فانصهار مول واحد من الجليد الى الماء السائل يجري بامتصاص حرارة مقدارها 6 kJ/mol.

$$H_2O_{(s)} \xrightarrow{\text{fusion}} H_2O_{(l)} \quad \Delta H_{fus} = 6 \text{ kJ/mol}$$

الجدول 3-1

قيم انثالبي الاحتراق القياسية ΔH°_c لبعض العناصر والمركبات

المادة	ΔH°_c kJ/mol
$C_{12}H_{22}O_{11(s)}$	-5644
$C_8H_{18(l)}$	-5471
$C_6H_{12}O_{6(s)}$	-2808
$C_3H_{8(g)}$	-2219
$CH_{4(g)}$	-891
$C_{(graphite)}$	-394
$H_{2(g)}$	-286
$C_2H_5OH_{(l)}$	-1367
$C_2H_{4(g)}$	-1411
$S_{(rhombic)}$	-298
$NH_{3(g)}$	-383

وعكس عملية الانصهار هي التبلور (الانجماد) (crystallization)
ويرمز لانثالبي الانجماد او التبلور بالرمز ΔH_{cryst} (cryst من crystallization وتعني التبلور). ولانجماد مول واحد من الماء اي تحوله من الطور السائل الى الطور الصلب يمكن تمثيله بالمعادلة الاتية :

$$H_2O_{(l)} \xrightarrow{\text{crystallization}} H_2O_{(s)} \quad \Delta H_{cryst} = -6\ kJ/mol$$

وملخص لما جاء اعلاه يمكن كتابة العلاقات الاتية:

$$\Delta H_{vap} = -\Delta H_{cond} \quad و \quad \Delta H_{fus} = -\Delta H_{cryst}$$

تكون انثالبي التبخر والانصهار جميعها ذات قيم موجبة اي انها حرارة ممتصة. بينما تكون انثالبي التكثيف والانجماد ذات قيم سالبة، اي: انها حرارة منبعثة.

مثال 1-6

اذا علمت ان انثالبي التبخر للامونيا تساوي $23\ kJ/mole$. احسب انثالبي التكثيف للامونيا.

الحـل:

معادلة التبخر للامونيا تكتب على الصورة الاتية :

$$NH_{3(l)} \xrightarrow{vap.} NH_{3(g)} \qquad \Delta H_{Vap} = 23\ kJ/mol$$

وبما ان عملية التكثيف هي عكس عملية التبخر اي ان :

$$NH_{3(g)} \xrightarrow{cond.} NH_{3(l)}$$

$$\Delta H_{cond} = -\Delta H_{vap} = -23\ kJ/mol$$

تمرين 1-7

اذا علمت ان انثالبي الانصهار لحامض الخليك (CH_3COOH) الثلجي $5.11\ kJ/mol$. احسب انثالبي الانجماد لهذا الحامض.

ج : $-5.11\ kJ/mol$

13-1 طرائق حساب انثالبي التفاعل القياسية

1-13-1 طريقة استخدام قانون هيس

هنالك العديد من المركبات الكيميائية لا يمكن تصنيعها بشكل مباشر من عناصرها وذلك لاسباب عديدة منها ان التفاعل قد يسير ببطء شديد او تكون مركبات جانبية غير مرغوبة. لذا يتم اللجوء الى قياس ΔH_r° لهذه التفاعلات بطريقة غير مباشرة، وتعتمد هذه الطريقة على قانون هيس (Hess law) الذي ينص على ان "عند تحويل المتفاعلات الى نواتج فان التغير في انثالبي التفاعل هو نفسه سواء تم التفاعل في خطوة واحدة او في سلسلة من الخطوات".

وبكلمات اخرى، اذا استطعنا تجزئة التفاعل الى سلسلة من تفاعلات يمكن قياس ΔH°_r لها، فانه يمكن حساب ΔH°_r للتفاعل الكلي. يعتمد قانون هيس على حقيقة ان ΔH°_r هي دالة حالة اي انها تعتمد على الحالة الابتدائية والحالة النهائية للنظام فقط (اي على طبيعة المتفاعلات والنواتج). ولاتعتمد على المسارات التي يسلكها التفاعل للتحول من المواد المتفاعلة الى المواد الناتجة. ويمكن تمثيل قانون هيس بالطاقة التي يصرفها المصعد عند الانتقال من الطابق الاول للسادس في عمارة مباشرة او توقفه عند كل طابق خلال صعوده.

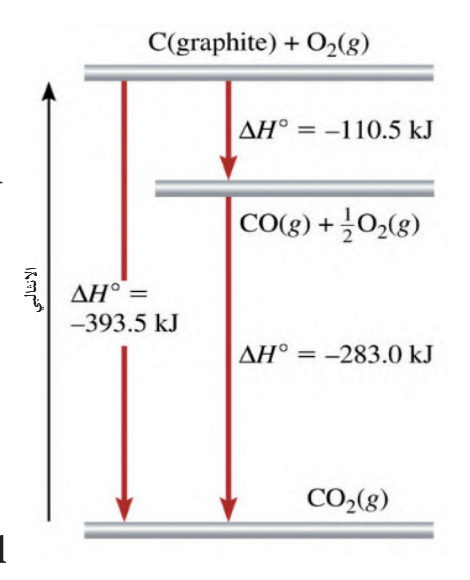
فعلى سبيل المثال، لا يمكن قياس الحرارة المنبعثة مباشرة عندما يتفاعل الكاربون (كرافيت) مع الاوكسجين ليكونا احادي اوكسيد الكاربون:

$$C_{(graphite)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)} \qquad \Delta H^\circ_r = ?$$

لانه من المستحيل منع تكون ثنائي اوكسيد الكاربون CO_2. وعلى كل حال، فانه يمكن قياس الحرارة المنبعثة نتيجة احتراق الكاربون (كرافيت) احتراقاً تاماً ليعطي CO_2. وكذلك ايضاً يمكن قياس الحرارة المنبعثة نتيجة احتراق CO الى CO_2 وحسب التفاعلين الاتيين:

$$(1)\ C_{(graphite)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H^\circ_r = -393.5\ kJ/mol$$

$$(2)\ CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow CO_2 \qquad \Delta H^\circ_r = -283\ kJ/mol$$



الشكل 3-1
تغير الانثالبي لتفاعل تكوين مول واحد من CO من $C_{(graphite)}$ و $O_{2(g)}$ يمكن تقسيمه الى خطوتين حسب قانون هيس.

نلاحظ ان تفاعل تكوين CO من $C_{graphite}$ و O_2 لا يحتوي على CO_2 لذا يجب التخلص من CO_2 ويمكن عمل ذلك بعكس المعادلة (2) لنحصل على :

$$(3)\ CO_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_2 \qquad \Delta H^\circ_r = +283\ kJ/mol$$

ولان المعادلات الكيميائية وقيمة الانثالبي التي تمثلها يمكن جمعها وطرحها مثل المعادلات الجبرية، لذلك يمكن جمع المعادلة (1) و (3) لنحصل على:

$$(1)\ C_{(graphite)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H^\circ_r = -393.5\ kJ/mol$$

$$(3)\ CO_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_2 \qquad \Delta H^\circ_r = +283\ kJ/mol$$

$$(4)\ C_{(graphite)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)} \qquad \Delta H^\circ_r = -110.5\ kJ/mol$$

وهذه المعادلة هي نفسها معادلة تفاعل $C_{(graphite)}$ مع $O_{2(g)}$ لتكوين غاز CO المراد ايجاد ΔH°_r لها وهذا يعني ان هذا التفاعل يحدث بانبعاث حرارة مقدارها $110.5\ kJ/mol$، ويوضح الشكل (3-1) مخططاً اجمالياً لما عملناه.

مثال 1-7

احسب انثالبي التكوين القياسية للمركب $CS_{2(l)}$ من عناصره الاساسية باثبت صورها .

$$C_{(graphitle)} + 2S_{(rhombic)} \longrightarrow CS_{2(l)}$$
$$\Delta H_f^\circ (CS_{2(l)}) = ?\ kJ / mol$$

اذا اعطيت المعادلات الحرارية الاتية :

$$(1) \quad C_{(graphite)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$$
$$\Delta H_r^\circ = -394\ kJ / mol$$

$$(2) \quad S_{(rhombic)} + O_{2(g)} \longrightarrow SO_{2(g)}$$
$$\Delta H_r^\circ = -296\ kJ / mol$$

$$(3) \quad CS_{2(l)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2SO_{2(g)}$$
$$\Delta H_r^\circ = -1072\ kJ / mol$$

الحــل :

لونظرنا الى المعادلة التي نريد ان نجد لها $\Delta H_f^\circ (CS_{2(l)})$ نلاحظ ان CS_2 موجودة في النواتج بينما نجدها في المتفاعلات في المعادلة (3) لذا يجب عكس المعادلة (3) لتصبح كالاتي:

$$(4) \quad CO_{2(g)} + 2SO_{2(g)} \longrightarrow CS_{2(l)} + 3O_{2(g)}$$
$$\Delta H_r^\circ = +1072\ kJ / mol$$

ونلاحظ ان المعادلة المطلوب حساب $\Delta H_f^\circ (CS_{2(l)})$ لها تحتوي على 2 مول من S لذا يجب ضرب المعادلة (2) بالعدد 2 لنحصل على:

$$(5) \quad 2S_{(rhombic)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow 2SO_{2(g)}$$
$$\Delta H_r^\circ = 2 \times (-296\ kJ) = -592\ kJ$$

وبجمع المعادلتين (4) و (5) مع المعادلة (1)

$$(1)\quad C_{(graphite)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H^\circ_r = -394\ kJ/mol$$

$$(4)\quad CO_{2(g)} + 2SO_{2(g)} \longrightarrow CS_{2(l)} + 3O_{2(g)} \qquad \Delta H^\circ_r = +1072\ kJ/mol$$

$$(5)\quad 2S_{(rhombic)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow 2SO_{2(g)} \qquad \Delta H^\circ_r = -592\ kJ/mol$$

$$C_{(graphite)} + 2S_{(rhombic)} \longrightarrow CS_{2(l)} \qquad \Delta H^\circ_f = ?\ kJ/mol$$

وهي نفسها المعادلة المراد ايجاد $\Delta H^\circ_f\ (CS_{2(l)})$ لها لذا

$$\Delta H^\circ_f\ (CS_{2(l)}) = -394kJ + 1072kJ + (-592kJ) = 86kJ/mol$$

تمرين 1-8

احسب انثالبي التكوين القياسية للاستيلين $C_2H_{2(g)}$ من عناصره الاساسية.

$$2C_{(graphite)} + H_{2(g)} \longrightarrow C_2H_{2(g)}$$

$$\Delta H^\circ_f\ (C_2H_{2(g)}) = ?\ kJ/mol$$

اذا اعطيت المعادلات الحرارية الاتية:

(1)
$$C_{(graphite)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H^\circ_r = -394\ kJ/mol$$

(2)
$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^\circ_r = -286\ kJ/mol$$

(3)
$$2C_2H_{2(g)} + 5O_{2(g)} \longrightarrow 4CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^\circ_r = -2599\ kJ$$

ج:

225.5 kJ/mol

1-13-2 طريقة استخدام قيم انثالبي التكوين القياسية

يمكن استخدام قيم ΔH°_f للمركبات الكيميائية لحساب ΔH°_r للتفاعل الكيميائي. فللتفاعل الحراري الاتي:

$$aA + bB \longrightarrow gG + hH$$

تحسب قيمة ΔH°_r لهذا التفاعل باستخدام العلاقة الاتية:

$$\Delta H^\circ_r = \Sigma\, n\, \Delta H^\circ_f\ (Products) - \Sigma\, n\, \Delta H^\circ_f\ (Reactants)$$

حيث n تمثل عدد المولات للمواد المتفاعلة (**Reactants**) والناتجة (**Products**) اما (Σ) فتعني مجموع.

ويمكن حساب ΔH_r° للتفاعل الحراري اعلاه على الصورة الاتية :

$$\Delta H_r^\circ = [g\Delta H_f^\circ(G) + h\Delta H_f^\circ(H)] - [a\Delta H_f^\circ(A) + b\Delta H_f^\circ(B)]$$

ولا بد لنا هنا ان نذكر ان ΔH_f° لاي عنصر (Element) باثبت صورة تساوي صفراً وكما أُشير لهذا سابقاً .

$$\Delta H_f^\circ(\text{Element}) = 0\ kJ/mol$$

مثال 1-8

يجري التفاعل الذي يتضمن الالمنيوم وأوكسيد الحديد (III) كالاتي :

$$2Al_{(s)} + Fe_2O_{3(s)} \longrightarrow Al_2O_{3(s)} + 2Fe_{(s)} \quad \Delta H_r^\circ = ?\ kJ$$

احسب انثالبي التفاعل القياسية لهذا التفاعل اذا علمت ان :

$$\Delta H_f^\circ(Al_2O_{3(s)}) = -1670\ kJ/mol$$

$$\Delta H_f^\circ(Fe_2O_{3(s)}) = -822\ kJ/mol$$

الحـــل :

باستخدام العلاقة اعلاه يمكن كتابتها للتفاعل على الصورة الاتية :

$$\Delta H_r^\circ = \Sigma n\,\Delta H_f^\circ(\text{Products}) - \Sigma n\,\Delta H_f^\circ(\text{Reactants})$$

$$\Delta H_r^\circ = [\Delta H_f^\circ(Al_2O_{3(s)}) + 2\Delta H_f^\circ(Fe_{(s)})] - [2\Delta H_f^\circ(Al_{(s)}) + \Delta H_f^\circ(Fe_2O_{3(s)})]$$

يجب ان نعرف قيمة $\Delta H_f^\circ(Al_{(s)}) = 0$ لان Al باثبت صوره وهي حالته الصلبة . كذلك قيمة $\Delta H_f^\circ(Fe_{(s)})$ تساوي صفراً وذلك لان الحديد الصلب هو الصورة الاثبت بالظروف القياسية .

$$\Delta H_r^\circ = [(-1670) + 2(0)]\ kJ/mol - [2(0) + (-822)]\ kJ/mol$$

$$= -848\ kJ$$

تمرين 1-9

يحترق البنزين (C_6H_6) في الهواء ليعطي ثنائي اوكسيد الكاربون الغاز والماء السائل . احسب ΔH_r° لهذا التفاعل اذا علمت ان :

$$\Delta H_f^\circ(C_6H_{6(l)}) = 49\ kJ/mol$$

$$\Delta H_f^\circ(CO_{2(g)}) = -394\ kJ/mol$$

$$\Delta H_f^\circ(H_2O_{(l)}) = -286\ kJ/mol$$

ج : $-3271\ kJ/mol$

14-1 العمليات التلقائية Spontaneous Processes

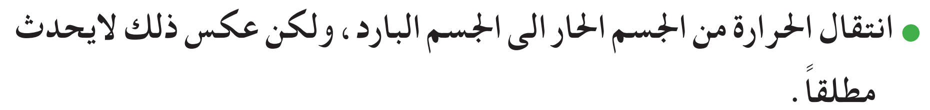


العمليات التلقائية وغير التلقائية

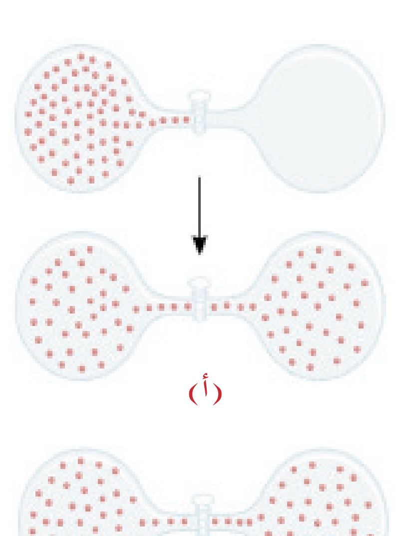
تعرف العملية التلقائية بانها اي عملية فيزيائية او كيميائية يمكن ان تحدث من تلقاء نفسها عند ظروف معينة دون تأثير من اي عامل خارجي. والتفاعل الذي يحدث من تلقاء نفسه عند ظروف معينة من درجة حرارة وضغط او تركيز يسمى تفاعلاً تلقائياً (**Spontaneous reaction**).

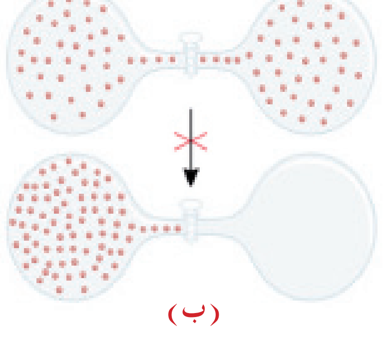
ومن امثلة العمليات التلقائية الفيزيائية والكيميائية هي الاتي:

- سقوط الماء من اعلى الشلال، ولكن صعوده اليه مستحيل.



- انتقال الحرارة من الجسم الحار الى الجسم البارد، ولكن عكس ذلك لايحدث مطلقاً.
- ذوبان قطعة السكر تلقائياً في كوب القهوة، ولكن السكر المذاب لايتجمع تلقائياً كما في شكله الابتدائي.
- انجماد الماء النقي تلقائياً تحت **0 °C** وينصهر الجليد تلقائياً فوق **0 °C** (عند ضغط **1 atm**).
- يصدأ الحديد تلقائياً عندما يتعرض للاوكسجين وللرطوبة (الماء)، ولكن صدأ الحديد لا يمكن ان يتحول تلقائياً الى حديد.
- تتفاعل قطعة الصوديوم **Na** بشدة مع الماء مكونة **NaOH** وهيدروجين H_2، ولكن H_2 لايتفاعل مع **NaOH** ليكون الماء والصوديوم.
- يتمدد الغاز تلقائياً في الاناء المفرغ من الهواء، ولكن تجمع جزيئات الغاز جميعها في وعاء واحد يعد عملية غير تلقائية، لاحظ الشكل (**1-4**).





الشكل 1-4
(أ) يتمدد الغاز تلقائياً في الاناء المفرغ من الهـــــواء (ب) تجمع جزيئات الغاز جميعها في وعاء واحد يعد عملية غير تلقائية.

توضح هذه الامثلة ان العمليات التي تجري تلقائياً بأتجاه معين لايمكنها ان تجري بشكل تلقائي بالاتجاه المعاكس في ظل الظروف نفسها.

لنسأل ماهو السبب الذي يجعل بعض العمليات تحدث تلقائياً.

ان احد الاجوبة المقنعة لهذا السؤال هو ان جميع العمليات التلقائية يرافقها انخفاض في طاقة النظام الكلية (طاقة اقل تعني اكثر استقراراً)، اي: ان الطاقة النهائية اقل من الطاقة الابتدائية للنظام، وهذا يوضح سبب انتقال الحرارة من الجسم الساخن الى الجسم البارد، وسبب سقوط الماء من اعلى الشلال.

يلاحظ ان اغلب التفاعلات التي يرافقها انخفاض في الطاقة اي الانثالبي، كما هو الحال في التفاعلات الباعثة للحرارة تحدث تلقائياً عند الظروف القياسية مثل احتراق الميثان.

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_r^\circ = -890\ kJ$$

وتفاعلات تعادل الحامض مع القاعدة

$$H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^\circ_r = -56\ kJ$$

ولكن هل ان هذا الافتراض يقودنا للقول ان اي تفاعل تلقائي يجب ان يكون باعثاً للحرارة ؟

الجواب :

لايمكن تعميم هذا الافتراض وذلك لسبب بسيط جداً هو ان هنالك بعض التغيرات الفيزيائية والكيميائية تكون ماصة للحرارة وتحدث تلقائياً ، وعلى سبيل المثال :

- ذوبان كلوريد الامونيوم NH_4Cl في الماء يحدث تلقائياً وهو عملية ماصة للحرارة .

$$NH_4Cl_{(s)} \longrightarrow NH^+_{4(aq)} + Cl^-_{(aq)} \qquad \Delta H^\circ_r = +\ 14\ kJ$$

- وتفكك اوكسيد الزئبق HgO هو تفاعل تلقائي وهو تفاعل ماص للحرارة .

$$2HgO_{(s)} \longrightarrow 2Hg_{(l)} + O_{2(g)} \qquad \Delta H^\circ_r = 91\ kJ$$

- وانصهار الجليد في درجة حرارة الغرفة عملية تلقائية بالرغم من ان العملية ماصة للحرارة .

$$H_2O_{(s)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \quad \Delta H_{fus} = 6\ kJ / mol$$

- وتبخر الماء عملية ماصة للحرارة لكنها تحدث تلقائياً ايضاً .

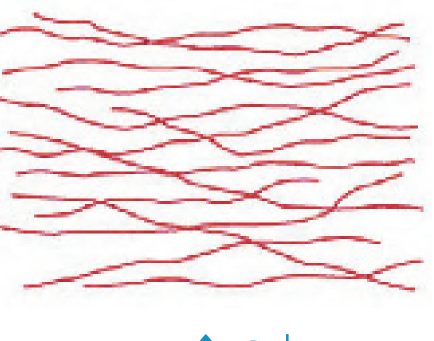
$$H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2O_{(g)} \quad \Delta H_{vap} = 44\ kJ / mol$$

ومما تقدم يمكن القول انه من الممكن حدوث تفاعل ماص للحرارة تلقائياً ، ويمكن لتفاعل باعث للحرارة ان يكون غير تلقائي . او بكلمات اخرى ، لايمكننا ان نقرر بشكل مطلق فيما اذا كان التفاعل يجري ام لا يجري بشكل مبسط اذا كان باعثاً او ماصاً للحرارة . ولعمل هذا النوع من التوقع نحتاج الى دالة ثرموداينمكية جديدة تسمى بالانتروبي .



15-1 الانتروبي Entropy

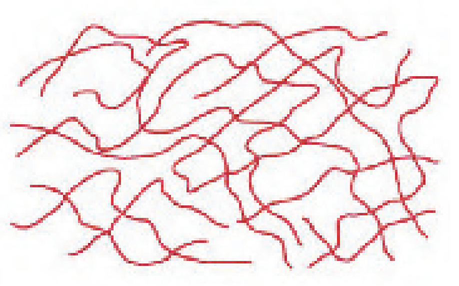
من اجل التنبؤ بتلقائية عملية ما نحتاج الى ادخال دالة ثرموداينمكية جديدة تسمى الانتروبي ويرمز لها بالرمز (S) والتي تعرف بانها مقياس للعشوائية او لاانتظام النظام. فالانتروبي دالة ثرموداينمكية تصف الى اي مدى تصل درجة لا انتظام النظام. فكلما كان الانتظام قليلاً في النظام (عشوائية اكبر) كانت قيمة الانتروبي كبيرة. وكلما كان النظام اكثر انتظاماً (اقل عشوائية) كانت قيمة الانتروبي صغيرة.



↓S ↑ انتظام

ان الانتروبي دالة حالة شأنها شأن الانثالبي لذا لايمكن ان تقاس القيمة المطلقة لها وانما يقاس التغير الحاصل في الانتروبي.

$$\Delta S = S_f - S_i$$



↑S ↑ لاانتظام (عشوائية)

حيث S_f الانتروبي النهائية (f من **final** وتعني نهائي)، و S_i الانتروبي الابتدائية (i من **initial** وتعني ابتدائي).

ان جميع التفاعلات الكيميائية والتحولات الفيزيائية السابقة والتي تجري بشكل تلقائي يرافقها دائماً زيادة في اللا أنتظام (اي زيادة في قيمة الانتروبي). فكلوريد الامونيوم يذوب في الماء تلقائياً.

$$NH_4Cl_{(s)} \longrightarrow NH^+_{4(aq)} + Cl^-_{(aq)} \qquad \Delta H^\circ_r = +14\ kJ$$

يصاحب عملية الذوبان هذه تكون ايونات في المحلول المائي التي هي اقل انتظاماً من جزيئات كلوريد الامونيوم الصلب. وعندما يتبخر الماء السائل، تكون جزيئات البخار اقل انتظاماً من جزيئات الماء السائل التي بدورها تكون اقل انتظاماً من جزيئات الجليد. وبشكل عام فإن انتروبي الحالة الغازية تكون دائماً اكبر من انتروبي الحالة السائلة التي بدورها تكون اكبر من قيمة انتروبي الحالة الصلبة، لاحظ الشكل (1-5).

تحدث الزيادة في انتروبي النظام نتيجة للزيادة في طاقة التشتت، والان سندرس عدداً من العمليات التي تقود الى تغير في انتروبي النظام بدلالة التغير في حالات النظام.

ففي عملية الانصهار تكون الذرات او الجزيئات في الحالة الصلبة محصورة في مواقع ثابتة. وعند الانصهار فان هذه الذرات او الجزيئات تبدأ بالحركة لذا تتحرك خارج الشبكة البلورية مما يزيد من عشوائيتها لذا يحدث انتقال في الطور من الانتظام الى اللاانتظام يصاحبه زيادة في الانتروبي. وبشكل مشابه، نتوقع ان تؤدي عملية التبخر الى زيادة في انتروبي النظام كذلك.

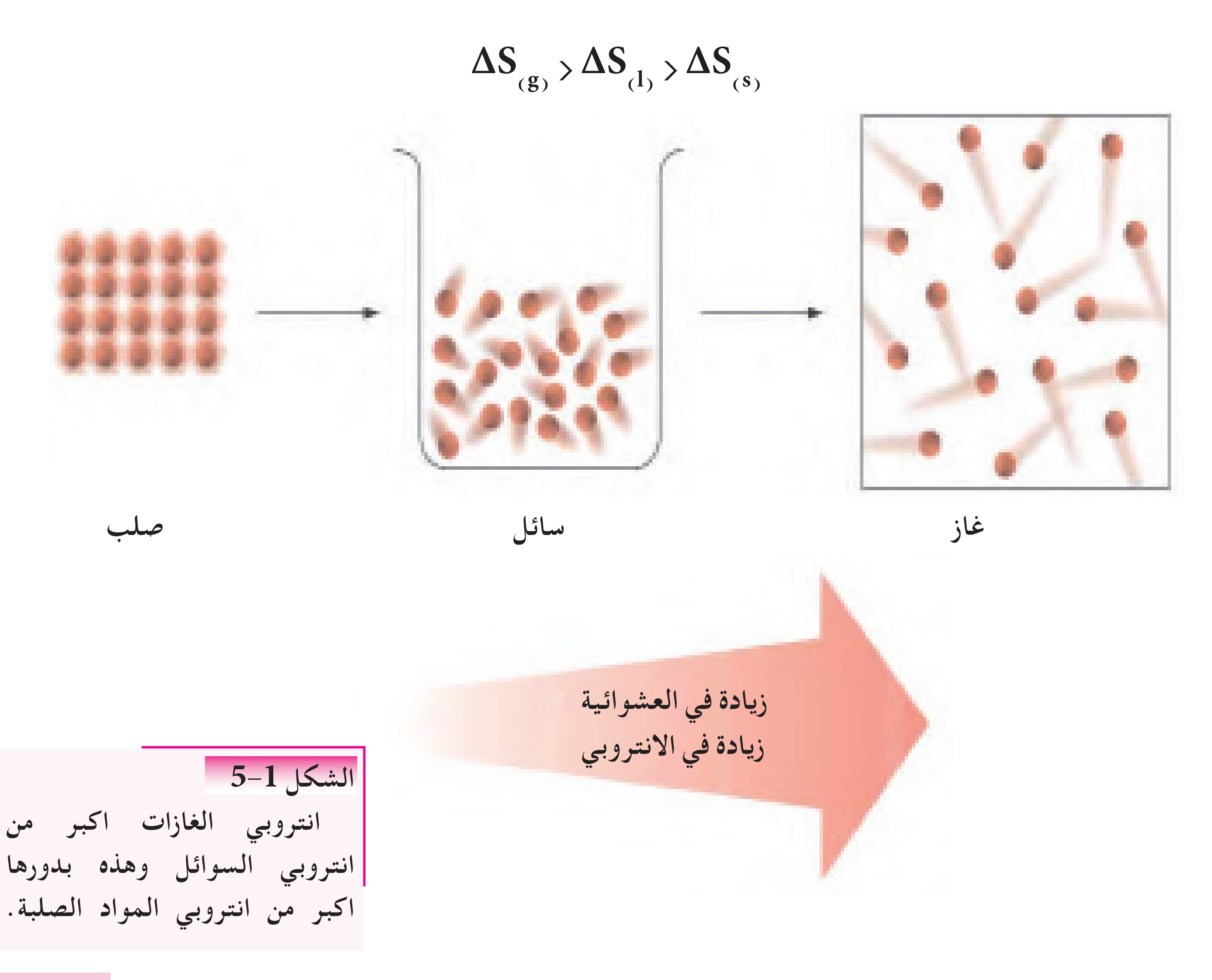
ان هذه الزيادة اكبر من تلك التي في عملية الانصهار، بسبب ان الذرات والجزيئات في الطور الغازي تنتشر بشكل عشوائي اكثر لملئ فراغات جميع الحيز الذي تتواجد فيه.

تقود العمليات التي تجري في المحلول دائماً الى زيادة في الانتروبي. فعندما تذوب بلورات السكر في الماء، يتكسر النظام الهيكلي المنتظم للسكر (المذاب) وكذلك جزء من الانتظام الهيكلي للماء (المذيب). وعليه يكون للمحلول لا انتظام اكثر مما للمذيب النقي والمذاب النقي معاً. وعند اذابة مادة صلبة ايونية مثل كلوريد الصوديوم **NaCl** ، فان الزيادة في الانتروبي تحصل نتيجة عاملين هما : أ - عملية تكوين المحلول (خلط المذاب مع المذيب)

ب- تفكك المركب الصلب الى ايونات.

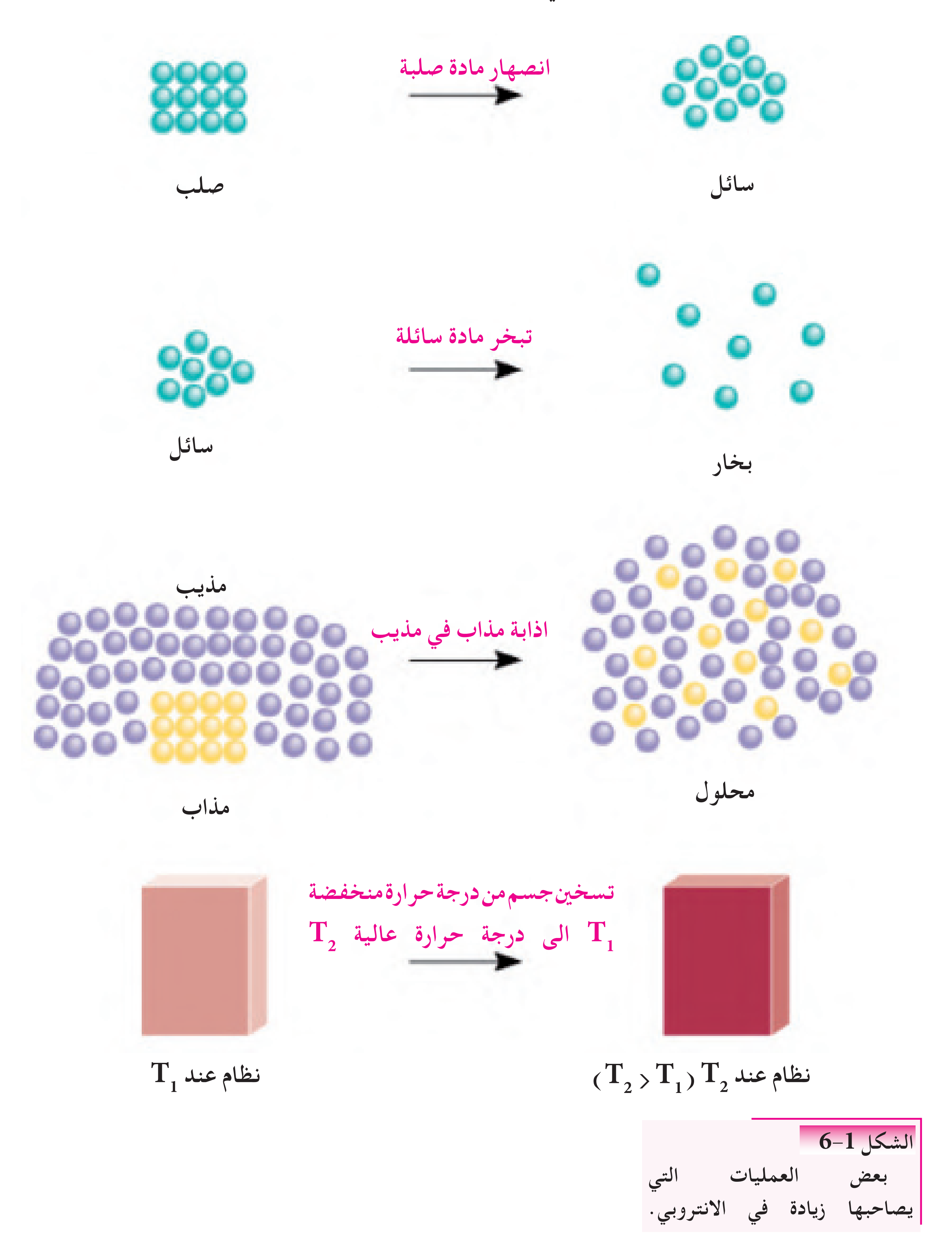
يزيد التسخين ايضاً من انتروبي النظام، فالتسخين اضافة لزيادته الحركات الانتقالية للجزيئات يقوم بزيادة الحركات الدورانية والاهتزازية. اضافة لذلك، بزيادة درجة الحرارة، تزداد انواع الطاقات المرتبطة جميعها بالحركة الجزيئية. وعليه ان التسخين يزيد من عشوائية النظام لذا تزداد انتروبي النظام.

$$\Delta S_{(g)} > \Delta S_{(l)} > \Delta S_{(s)}$$



الشكل 1-5
انتروبي الغازات اكبر من انتروبي السوائل وهذه بدورها اكبر من انتروبي المواد الصلبة.

ويوضح الشكل (1-6) بعض العمليات التي يصاحبها زيادة في الانتروبي.



الشكل 1-6
بعض العمليات التي يصاحبها زيادة في الانتروبي.

مثال 1-9

تنبأ فيما اذا كان التغير في الانتروبي ΔS اكبر او اقل من الصفر للعمليات الاتية :

أ) تجمد كحول الاثيل

ب) تبخر سائل البروم

جـ) ذوبان الكلوكوز في الماء

د) تبريد غاز النتروجين من $80\ ^{\circ}C$ الى $20\ ^{\circ}C$.

الحــل :

أ) بما ان عملية الانجماد تحول كحول الاثيل السائل الى كحول الاثيل الصلب الذي تكون فيه جزيئات الكحول اكثر انتظاماً لذا فالتغير في الانتروبي اصغر من الصفر $(\Delta S < 0)$.

ب) تحول البروم السائل الى بخار البروم يزيد من عشوائية الجزيئات وبالتالي فالتغير في الانتروبي اكبر من الصفر $(\Delta S > 0)$.

جـ) تنتشر جزيئات الكلوكوز الصلب في الماء ما يؤدي الى زيادة العشوائية اي التغير في الانتروبي اكبر من الصفر $(\Delta S > 0)$.

د) يقلل تبريد غاز النتروجين من $80\ ^{\circ}C$ الى $20\ ^{\circ}C$ من عشوائية النظام ما يؤدي الى نقصان في الانتروبي $(\Delta S < 0)$.

تمرين 1-10

كيف تتغير انتروبي النظام للعمليات الاتية :

أ) تكثف بخار الماء.

ب) تكون بلورات السكر من محلوله فوق المشبع.

جـ) تسخين غاز H_2 من $20\ ^{\circ}C$ الى $80\ ^{\circ}C$.

د) تسامي اليود الصلب.

1-15-1 حساب الانتروبي القياسية للتفاعلات الكيميائية

يُمَكننا علم الثرموداينمك من حساب قيمة الانتروبي التي سنرمز لها بالرمز S° لجميع العناصر والمركبات الكيميائية والتي يمكن استخدامها لقياس التغير في انتروبي التفاعل القياسية ΔS_r° للتفاعل الكيميائي بأستخدام العلاقة الاتية :

$$\Delta S_r^{\circ} = \Sigma\, n\, S^{\circ}(\text{Products}) - \Sigma\, n\, S^{\circ}(\text{Reactants})$$

حيث n تمثل عدد المولات للمواد المتفاعلة (Reactants) والناتجة (Products) اما (Σ) فتعني مجموع.

فللتفاعل الكيميائي العام الاتي :

$$aA + bB \longrightarrow gG + hH$$

التغير في الانتروبي القياسية ΔS_r° لهذا التفاعل تساوي باستخدام العلاقة اعلاه الى الاتي :

$$\Delta S_r^\circ = [g\,S^\circ(G) + h\,S^\circ(H)] - [a\,S^\circ(A) + b\,S^\circ(B)]$$

يوضح الجدول (1-4) بعض قيم الانتروبي المطلقة القياسية لبعض العناصر والمركبات الكيميائية. ولابد ان نشير هنا الى ان وحدة الانتروبي حسب النظام الدولي للوحدات هي $(J/K.mol)$.

مثال 1-10

احسب التغير في انتروبي التفاعل القياسية ΔS_r° للتفاعل التالي عند الظروف القياسية $25\ ^\circ C$ وضغط $1\ atm$.

$$2CO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)}$$

اذا علمت ان

$S^\circ(CO) = 198\,J/K.mol$ و $S^\circ(CO_2) = 214\,J/K.mol$

$S^\circ(O_2) = 205\,J/K.mol$

الحـــل :

$$\Delta S_r^\circ = \Sigma\, n\, S^\circ(Products) - \Sigma\, n\, S^\circ(Reactants)$$

$$\Delta S_r^\circ = [2\,S^\circ(CO_2)] - [2S^\circ(CO) + S^\circ(O_2)]$$

$$\Delta S_r^\circ = [2 \times 214]\,J/K.mol - [2 \times 198 + 205]\,J/K.mol$$

$$\Delta S_r^\circ = -173\,J/K.mol$$

الجدول 1-4

قيم الانتروبي المطلقـــة لبعض العناصر والمركبات الكيميائية

المواد	$S^\circ\ (J/K.mol)$
$H_2O_{(l)}$	70
$H_2O_{(g)}$	189
$Br_{2(l)}$	152
$Fe_{(s)}$	27
$C_{(diamond)}$	2
$C_{(graphite)}$	6
$CH_{4(g)}$	186
$C_2H_{6(g)}$	230
$Ag_{(s)}$	43
$Ba_{(s)}$	67
$O_{2(g)}$	205
$Cl_{2(g)}$	223
$CO_{2(g)}$	214
$Fe_2O_{3(s)}$	87
$C_2H_{2(g)}$	201
$C_2H_{4(g)}$	220
$CuSO_{4(s)}$	66

تمرين 1-11

احسب التغير في الانتروبي المطلقة ΔS_r° للتفاعل التالي عند الظروف القياسية $25\ ^\circ C$ وضغط $1\ atm$.

$$4Fe_{(s)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2Fe_2O_{3(s)}$$

اذا علمت ان

$S^\circ(Fe_2O_3) = 87\,J/K.mol$

$S^\circ(O_2) = 205\,J/K.mol$

$S^\circ(Fe) = 27\,J/K.mol$

ج: $-549\,J/K.mol$

16-1 طاقة كبس الحرة Gibbs Free Energy

في العام 1800 وجد العالم كبس (Gibbs) علاقة تربط بين الانثالبي (H) والانتروبي (S)، تتيح لنا التنبوء بتلقائية التفاعل بشكل ابسط من الاعتماد على أستخدام قيم الانثالبي والانتروبي كُلاً على انفراد. لذا ادخل العالم كبس دالة ثرمودواينمكية جديدة سميت باسمه طاقة كبس الحرة ويرمز لها بالرمز G والتي تصف الطاقة العظمى التي يمكن الحصول عليها من قياس ΔH و ΔS بثبوت درجة الحرارة والضغط. ويعرف التغير في طاقة كبس الحرة ΔG بعلاقة كبس الاتية:

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$$ (بثبوت درجة الحرارة والضغط)

وطاقة كبس الحرة (بعض الاحيان تسمى بالطاقة الحرة للسهولة) هي دالة حالة شأنها شأن الانثالبي والانتروبي. وتعدُّ طاقة كبس الحرة ΔG مؤشرا حقيقيا لتلقائية التغيرات الفيزيائية والتفاعلات الكيميائية من عدمها.

وتدل اشارة طاقة كبس الحرة على الاتي:

ΔG قيمة سالبة ($\Delta G < 0$) يعني ان التفاعل او التغير الفيزيائي يجري تلقائياً.

ΔG قيمة موجبة ($\Delta G > 0$) يعني ان التفاعل او التغير الفيزيائي غير تلقائي (يحدث بشكل تلقائي بالاتجاه المعاكس).

ΔG صفرا ($\Delta G = 0$) يعني ان التفاعل او التغير الفيزيائي في حالة اتزان.

1-16-1 طاقة كبس الحرة القياسية للتفاعل
Standard Gibbs Free Energy of Reaction

تعرف طاقة كبس الحرة القياسية للتفاعل والتي يرمز لها بالرمز ΔG°_r (حيث r من reaction وتعني تفاعل) بانها التغير في قيمة الطاقة الحرة للتفاعل عندما يجري تحت الظروف القياسية للتفاعل ($25\,^\circ C$ وضغط 1 atm). ولحساب ΔG°_r لأي تفاعل يمكن استخدام قيم طاقة كبس الحرة للتكوين القياسية (Standard Gibbs free energy of formation) التي يرمز لها بالرمز ΔG°_f (حيث f من formation وتعني تكوين). تعرف طاقة كبس الحرة للتكوين القياسية بأنها مقدار التغيير في الطاقة الحرة عند تكوين مول واحد من اي مركب من عناصره الاساسية باثبت صورها عند الظروف القياسية $25\,^\circ C$ وضغط 1 atm.

ويمكن ايجاد قيم طاقة كبس الحرة للتفاعل القياسية ΔG_r° بمعادلة تشبه معادلة ايجاد انثالبي التفاعل القياسية للتفاعل من قيم انثالبي التكوين القياسية وعلى الصورة الآتية :

$$\Delta G_r^\circ = \Sigma n \Delta G_f^\circ (Products) - \Sigma n \Delta G_f^\circ (Reactants)$$

حيث n تمثل عدد المولات للمواد المتفاعلة (Reactants) والناتجة (Products) اما (Σ) فتعني مجموع.

فللتفاعل العام الاتي :

$$aA + bB \longrightarrow gG + hH$$

يكون التغير في طاقة كبس الحرة القياسية لهذا التفاعل كالاتي :

$$\Delta G_r^\circ = [g\Delta G_f^\circ (G) + h\Delta G_f^\circ (H)] - [a\Delta G_f^\circ (A) + b\Delta G_f^\circ (B)]$$

ويبين الجدول (1-5) قيم طاقة كبس الحرة القياسية للتكوين لبعض المركبات. ولا بد ان نذكر هنا ان قيمة ΔG_f° للعناصر باثبت صورها تساوي صفراً.

$$\Delta G_f^\circ (Element) = 0 \ kJ/mol$$

حيث (Element) تعني عنصر، وان وحدة الطاقة الحرة القياسية حسب الوحدات الدولية هـــي (J/mol).

مثال 1-11

احسب طاقة كبس الحرة القياسية للتفاعل التالي عند الظروف القياسية $25\,^\circ C$ وضغط 1 atm . وبين هل التفاعل يجري تلقائيا ام لا يجري عند هذه الظروف؟

$$2C_6H_{6(l)} + 15O_{2(g)} \longrightarrow 12CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)}$$

اذا علمت ان

الجدول 1-5

قيم طاقة كبس الحرة للتكوين القياسية لبعض المركبات

المادة	ΔG_f° (kJ/mol)
$C_6H_{6(l)}$	173
$SO_{2(g)}$	-300
$CO_{(g)}$	-137
$CO_{2(g)}$	-394
$NO_{(g)}$	87
$NO_{2(g)}$	52
$NaCl$	-348
$HCl_{(g)}$	-95
$HBr_{(g)}$	-53
$CH_{4(g)}$	-51
C_2H_6	-33
C_2H_4	68
$Al_2O_{3(S)}$	-1576
Fe_2O_3	-741
$AgCl$	-110
ZnO	-318
$H_2O_{(g)}$	-229
$H_2O_{(l)}$	-237
$HF_{(g)}$	-273
$HI_{(g)}$	2
$H_2S_{(g)}$	-33
$NH_{3(g)}$	-17
$CaO_{(s)}$	-604

$$\Delta G_f^\circ (C_6H_{6(l)}) = 173 \text{ kJ/mol}$$
$$\Delta G_f^\circ (CO_{2(g)}) = -394 \text{ kJ/mol}$$
$$\Delta G_f^\circ (H_2O_{(l)}) = -237 \text{ kJ/mol}$$

الحــل :

$$\Delta G_r^\circ = \Sigma n \Delta G_f^\circ (\text{Products}) - \Sigma n \Delta G_f^\circ (\text{Reactants})$$

$$\Delta G_r^\circ = [12 \Delta G_f^\circ (CO_2) + 6 \Delta G_f^\circ (H_2O)] - [2 \Delta G_f^\circ (C_6H_6) + 15 \Delta G_f^\circ (O_2)]$$

$$\Delta G_r^\circ = [12 \times (-394 \text{ kJ/mol}) + 6 \times (-237 \text{ kJ/mol})] - [2 \times 173 \text{ kJ/mol} + 15 \times 0]$$

$$\Delta G_r^\circ = -6496 \text{ kJ}$$

وبما ان القيمة سالبة فالتفاعل يجري بشكل تلقائي.

تمرين 1-12

جد قيمة ΔG_r° للتفاعل التالي عند الظروف القياسية $25\,^\circ C$ وضغط 1 atm. وبين هل التفاعل يحدث تلقائياً ام لا يحدث؟

$$2NO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2NO_{2(g)}$$

اذا علمت ان

$$\Delta G_f^\circ (NO) = 87 \text{ kJ/mol}$$
$$\Delta G_f^\circ (NO_2) = 52 \text{ kJ/mol}$$

ج: -70 kJ/mol ، يحدث تلقائياً.

1-16-2 تطبيقات معادلة كبس واتجاه سير التفاعلات الكيميائية

تُعَدُّ معادلة كبس معادلة مهمة جدا عند تطبيقها على التفاعلات الكيميائية، وذات علاقة وثيقة بالتغيرات التي تحدث في خواص النظام :

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$$

وذلك لان استخدام قيم ΔG تغنينا عن اخذ التغيرات التي تحدث في الانثالبي والانتروبي. يتضمن التغير في الطاقة الحرة ΔG حسب معادلة كبس عاملين مهمين يؤثران على تلقائية التفاعل الكيميائي.

العامل الاول :

يتجه التفاعل على الاغلب الى الحالة التي تكون فيها الطاقة (الانثالبي) اقل مايمكن وتكون التلقائية اكثر احتمالا اذا كانت قيمة ΔH سالبة اي ان التفاعل باعث للحرارة

العامل الثاني :

يتجه التفاعل على الاغلب الى الحالة التي تكون فيها الانتروبي اعلى مايمكن. وتكون التلقائية اكثر احتمالا اذا كانت قيمة ΔS موجبة (اي تزداد خاصية عدم الانتظام). وسبب ذلك يعود الى وجود ΔS ضمن الحد $(-T\,\Delta S)$ لذا فالقيمة الموجبة للانتروبي ΔS تساعد على جعل قيمة ΔG سالبة.

وملخص العاملين اعلاه الواجب توفرها حتى تكون العملية تلقائية بغض النظر عن تأثير درجة الحرارة هما ان تكون ($\Delta S > 0$ و $\Delta H < 0$).

وبشكل عام تؤثر إشارة كل من ΔH و ΔS على قيم ΔG بالمعطيات الاربعة الاتية :

1- اذا كان كل من ΔH و ΔS قيماً موجبة، فستكون ΔG سالبة فقط عندما يكون الحد $T\,\Delta S$ اكبر بالمقدار من ΔH. ويتحقق هذا الشرط عندما تكون T كبيرة .

2- اذا كانت ΔH قيمة موجبة و ΔS قيمة سالبة، فستكون قيمة ΔG دائما موجبة بغض النظر عن تأثير درجة الحرارة T.

3- اذا كانت ΔH قيمة سالبة و ΔS قيمة موجبة فستكون ΔG دائما سالبة بغض النظر عن تأثير درجة الحرارة T.

4- اذا كان كل من ΔH و ΔS قيم سالبة فستكون ΔG سالبة فقط عندما يكون الحد $T\,\Delta S$ اصغر بالمقدار من ΔH. ويتحقق هذا الشرط عندما تكون T صغيرة .

وتعتمد درجة الحرارة التي ستجعل ΔG سالبة للحالتين 1 و 4 على القيم الحقيقية لكل من ΔH و ΔS للنظام . ويلخص الجدول (1-6) التأثيرات الممكنة التي تم وصفها تواً .

الجدول 1-6 العوامل المؤثرة على اشارة ΔG في العلاقة $\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$

ΔH	ΔS	ΔG	مثال
+	+	يجري التفاعل تلقائيا عند درجات الحرارة العالية . وعند درجات الحرارة المنخفضة يكون التفاعل تلقائيا في الاتجاه الخلفي .	$2HgO_{(s)} \longrightarrow 2Hg_{(l)} + O_{2(g)}$
+	-	ΔG دائما موجبة، يكون التفاعل غير تلقائي (يجري التفاعل تلقائيا بالاتجاه الخلفي) عند درجات الحرارة جميعها .	$3O_{2(g)} \longrightarrow 2O_{3(g)}$
-	+	ΔG دائما سالبة يجري التفاعل تلقائيا عند درجات الحرارة جميعها .	$2H_2O_{2(l)} \longrightarrow 2H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$
-	-	يجري التفاعل تلقائيا عند درجات الحرارة المنخفضة . وعند درجات الحرارة العالية يصبح التفاعل تلقائيا بالاتجاه الخلفي .	$NH_{3(g)} + HCl_{(g)} \longrightarrow NH_4Cl_{(s)}$

يمكن استخدام علاقة كبس اذا تم قياس ΔH_r° و ΔS_r° للتفاعل عند الظروف القياسية $25\,^\circ C$ وضغط $1\ atm$ على الصورة الاتية :

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\,\Delta S_r^\circ$$

مثال 1-12

للتفاعل الاتي :

$$C_2H_5OH_{(l)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)}$$

بالاستعانة بالمعلومات الاتية :

المادة	ΔH_f° / kJ / mol	S° / J / K.mol
$C_2H_5OH_{(l)}$	−278	161
$O_{2(g)}$	0	205
$CO_{2(g)}$	−394	214
$H_2O_{(l)}$	−286	70

احسب :

أ) ΔH_r°

ب) ΔS_r°

جـ) ΔG_r° عند الظروف القياسية للتفاعل.

الحـــل :

أ) حساب ΔH_r°

$$\Delta H_r^\circ = \Sigma n\, \Delta H_f^\circ (Products) - \Sigma n\, \Delta H_f^\circ (Reactants)$$

$$\Delta H_r^\circ = [2\Delta H_f^\circ (CO_2) + 3\, \Delta H_f^\circ (H_2O)] - [\Delta H_f^\circ (C_2H_5OH) + 3\Delta H_f^\circ (O_2)]$$

$$\Delta H_r^\circ = [\, 2\,(-394) + 3\,(-286)] - [\,(-278) + 3\,(0)]$$

$$= -\, 1368\ kJ / mol$$

ب) حساب ΔS_r°

$$\Delta S_r^\circ = \Sigma n\, S^\circ (Products) - \Sigma n\, S^\circ (Reactants)$$

$$\Delta S_r^\circ = [2\, S^\circ (CO_2) + 3\, S^\circ (H_2O)] - [S^\circ (C_2H_5OH) + 3\, S^\circ (O_2)]$$

$$\Delta S_r^\circ = [\, 2\,(214) + 3\,(70)]\ J / K.mol - [\,(161) + 3\,(205)]\ J / K.mol$$

$$\Delta S_r^\circ = -\, 138\ J / K.mol$$

$$\Delta S_r^\circ\,(kJ / K.mol) = \Delta S_r^\circ\,(J / K.mol) \times \frac{1\,(kJ)}{1000\,(J)}$$

تمرين 1-13

احسب ΔG_r° للتفاعل التالي عند الظروف القياسية $25\,^\circ C$ وضغط $1\ atm$.

$$C_5H_{12(l)} + 8O_{2(g)} \longrightarrow 5CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)}$$

حيث تم حساب ΔH_r° للتفاعل من قيم انثالبي التكوين القياسية وكانت تساوي $\Delta H_r^\circ = -\, 3536\ kJ / mol$.

وكذلك تم حساب ΔS_r° وكانت تساوي $\Delta S_r^\circ = 374\ J / K.mol$.

ج: $-3647.5\ kJ / mol$

تمرين 1-14

اذا كان لدينا التفاعل الاتي :

$$HCOOH_{(l)} \longrightarrow CO_{(g)} + H_2O_{(l)}$$

فاذا كانت قيمة ΔH_r° للتفاعل تساوي $16\ kJ / mol$ والتغير في الانتروبي ΔS_r° يساوي $234\ J / K.mol$. احسب قيمة التغير في الطاقة الحرة القياسية للتفاعل عند الظروف القياسية $25\,^\circ C$ وضغط $1\ atm$. وهل التفاعل تلقائي ام لا؟

ج: $-53.7\ kJ / mol$

تلقائي

$$\Delta S_r^\circ \,(kJ/K.mol) = -138\,(J/K.mol) \times \frac{1\,(kJ)}{1000\,(J)}$$

$$\Delta S_r^\circ \,(kJ/K.mol) = -\,0.138\ kJ/K.mol$$

جـ) حساب ΔG_r°

نحول درجة الحرارة من وحدة $^\circ C$ الى وحدة الكلفن K.

$$T\,(K) = t\,(^\circ C) + 273 = 25 + 273 = 298\ K$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\,\Delta S_r^\circ$$

$$\Delta G_r^\circ = -\,1368\ kJ/mol - 298\ K \times (-\,0.138\ kJ/K.mol)$$

$$\Delta G_r^\circ = -\,1327\ kJ/mol$$

بما ان قيمة ΔG_r° للتفاعل سالبة فالتفاعل يحدث بشكل تلقائي عند درجة حرارة $25\,^\circ C$ وضغط 1 atm.

انتبه !

لابد ان نهتم هنا في هذا النوع من الاسئلة بوحدات ΔH_r° و ΔS_r° التي يجب ان تكون هي نفسها. لذا لابد ان نحول وحدة $J/K.mol$ للانتروبي الى وحدة $kJ/K.mol$.

17-1 حساب انتروبي التغيرات الفيزيائية

عرفنا في الفقرات السابقة الانثالبي القياسية للتغيرات الفيزيائية مثل انثالبي التبخر ΔH_{vap} والانصهار ΔH_{fus} ، ونعلم جيداً ان المادة تتحول من حالتها الصلبة الى الحالة السائلة بدرجة حرارة تسمى درجة حرارة الانصهار T_m (m من melting وتعني انصهار)، وتتحول المادة من حالتها السائلة الى حالتها الغازية (البخار) عند درجة حرارة تسمى بدرجة الغليان T_b (b من boiling وتعني غليان) . ان درجة حرارة الانصهار ودرجة حرارة الغليان هما درجتان حراريتان يحدث عندهما اتزان بين ضغط بخار الماء الصلب اوالسائل مع الضغط الجوي، هذا يعني ان قيمة ΔG عند هذه الدرجات بالتحديد تساوي صفراً . لذا تصبح علاقة كبس :

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$$
$$0 = \Delta H_{tr} - T_{tr}\,\Delta S_{tr}$$

ومنها نحصل على ان :

$$\Delta S_{tr} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr}}$$

حيث (tr من transition وتعني انتقال) . فمثلاً تحول المادة من الحالة الصلبة الى السائلة (عملية الانصهار) تجري عند درجة حرارة الانصهار. لذا تكون المعادلة للانصهار على الصورة الاتية :

$$\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_m}$$

حيث (fus من fusion وتعني انصهار) . اما عند تحول المادة من الحالة السائلة الى الغازية (عملية التبخر) فتحدث عند درجة حرارة الغليان وتكتب المعادلة اعلاه للتبخر على الشكل الاتي:

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b}$$

حيث (vap من vaporization وتعني تبخر) . يجب التأكيد هنا على ان هذه المعادلات تكون سارية المفعول فقط عندما يكون النظام في حالة الاتزان (مثل الانصهار والتبخر والتسامي) .

انتبه !

هناك تغير فيزيائي اخر لم يتم التطرق اليه وهو تحول المادة من حالتها الصلبة الى الحالة الغازية مباشرة دون المرور بالحالة السائلة ويدعى هذا التغير بالتسامي (Sublimation) . وتساوي انثالبي التسامي مجموع انثالبيات الانصهار والتبخر لكونها دالة حالة .

علاقة تروتن Trouten Rule

لاحظ العالم تروتن (Trouten) ان قيمة ΔS_{vap} لاغلب السوائل عند درجة غليانها تساوي قيمة ثابتة هي (85 J / K. mol) لذا تصبح المعادلة الاخيرة بالشكل الاتي:

$$\Delta S_{vap} = 85\ J / K.mol = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b}$$

وهذه العلاقة تسمى معادلة تروتن التي تستخدم لحساب انثالبي التبخر للسوائل من معرفة درجة حرارة غليانها .

مثال 1-13

احسب انثالبي التبخر ΔH_{vap} للهكسان عند الاتزان بوحدة kJ / mol اذا علمت ان درجة غليانه تساوي $69\,°C$.

الحل:

نحول درجة الحرارة من وحدة $°C$ الى وحدة الكلفن K .

$$T\,(K) = t\,(°C) + 273 = 69 + 273 = 342\ K$$

ومن علاقة تروتن

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b} = 85\ J / K.mol$$

$$\Delta H_{vap} = 85\ (J / K.mol) \times T_b\,(K) = 85\ J / K.mol \times 342\ K$$
$$= 29070\ J / mol$$

ونحول وحدة J / mol الى وحدة kJ / mol كالاتي:

$$\Delta H_{vap}\ (kJ / mol) = \Delta H_{vap}\ (\not{J} / mol) \times \frac{1\ (kJ)}{1000\ (\not{J})}$$

$$\Delta H_{vap}\ (kJ / mol) = 29070\ (J / mol) \times \frac{1\ (kJ)}{1000\ (J)}$$
$$\Delta H_{vap}\ (kJ / mol) = 29\ kJ / mol$$

تمرين 1-15

احسب التغيير في الانتروبي للتحول الاتي :

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)}$$
$$\Delta H_{vap} = 44\ kJ / mol$$

عند درجة غليان الماء $100\,°C$.

ج: 118 J / K. mol

المعادلات الرئيسة

العلاقة بين درجات الحرارة بوحدة الكلفن K والوحدة السيليزية C° رقم الصفحة 21

$$T\,(K) = t\,(^{\circ}C) + 273$$

العلاقة بين كمية الحرارة والحرارة النوعية رقم الصفحة 23

$$q\,(J) = \varsigma\,(J/g\,.\,^{\circ}C) \times m(g) \times \Delta T(^{\circ}C)$$

العلاقة بين كمية الحرارة والسعة الحرارية رقم الصفحة 23

$$q = C.\ \Delta T$$

التغير في الانثالبي القياسية للتفاعل رقم الصفحة 40

$$\Delta H_r^{\circ} = \Sigma\, n\, \Delta H_f^{\circ}\,(\text{Products}) - \Sigma\, n\, \Delta H_f^{\circ}\,(\text{Reactants})$$

التغير في الانتروبي القياسية للتفاعل رقم الصفحة 47

$$\Delta S_r^{\circ} = \Sigma\, n\, S^{\circ}(\text{Products}) - \Sigma\, n\, S^{\circ}(\text{Reactants})$$

التغير في الطاقة الحرة عند ثبوت درجة الحرارة رقم الصفحة 49

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$$

التغير في الطاقة الحرة القياسية للتفاعل رقم الصفحة 50

$$\Delta G_r^{\circ} = \Sigma\, n\, \Delta G_f^{\circ}\,(\text{Products}) - \Sigma\, n\, \Delta G_f^{\circ}\,(\text{Reactants})$$

علاقة تروتن رقم الصفحة 55

$$\Delta S_{vap} = 85\, J/K.mol = \frac{\Delta H_{vap}}{T_b}$$

المفاهيم الاساسية

وحدة الجول Joule Unit

هي وحدة الطاقة حسب النظام الدولي للوحدات ويرمز له بالرمز (J) .

درجة حرارة كلفن

هي درجة الحرارة بوحدات الكلفن (Kelvin) ويرمز بالرمز (T) ووحداتها حسب النظام الدولي للوحدات هي الكلفن (K) .

النظام System

النظام الثرموداينمكي هو ذلك الجزء من الكون الذي نهتم بدراسته يتكون من المادة او المواد المشتركة في حدوث تفاعل كيميائي او تغير فيزيائي محدودة داخل حدود معينة قد تكون حقيقية او تخيلية.

المحيط Surrounding

كل مايحيط بالنظام ويؤثر عليه من التغيرات فيزيائية او كيميائية.

المجموعة

يطلق على النظام والمحيط بالمجموعة

المجموعة = النظام + المحيط

النظام المفتوح Open System

يسمى النظام مفتوحاً اذا كانت الحدود بين النظام والمحيط تسمح بتبادل مادة النظام وطاقته، مثال ذلك اناء معدني مفتوح يحتوي على ماء مغلي.

النظام المغلق Closed System

يكون النظام مغلقاً اذا كانت حدود النظام تسمح بتبادل الطاقة فقط ولاتسمح بتغيير مادة النظام، مثل اناء معدني مغلق محتوى على ماء مغلي.

النظام المعزول Isolated System

يعرف النظام المعزول بان حدوده لاتسمح بتبادل لا الطاقة ولا المادة، مثال ذلك الثرموس.

السعة الحرارية Heat Capacity

ويرمز لها بالرمز (C) كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كتلة (m) مقدرة بالغرام من اي مادة درجة سليزية واحدة ووحدتها هي (J / °C) .

الحرارة النوعية specific Heat

يرمز لها بالرمز s وتعرف بأنها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كتلة غرام واحد من المادة درجة سيليزية واحدة ووحدتها (J / g . °C).

دالة الحالة State function

هي تلك الخاصية او الكمية التي تعتمد على الحالة الابتدائية للنظام قبل التغير، والحالة النهائية للنظام بعد التغير بغض النظر عن الطريق او المسار الذي تم من خلاله التغير.

الخواص الشاملة Extensive Properties

وهي الخواص التي تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الكتلة والحجم

الخواص المركزة Intensive Properties

وهي الخواص التي لا تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الضغط والكثافة ودرجة الحرارة.

الانثالبي Enthalpy

دالة حالة ثرموداينمكية وخاصية شاملة تمثل كمية الحرارة الممتصة او المتحررة المقاسة بثبوت الضغط ويرمز لها بالرمز H ولايمكن قياس القيم المطلقة لها لأنها دالة حالة ويقاس لها التغير الحاصل فيها ΔH .

تفاعل باعث للحرارة Exothermic Reaction

التفاعل الكيميائي الذي يصاحبه تحرر حرارة وقيمة التغير في الانثالبي له سالبة .

تفاعل ماص للحرارة Endothermic Reaction

التفاعل الكيميائي الذي يصاحبه امتصاص حرارة وقيمة التغيير في الانثالبي له موجبة .

انثالبي التفاعل القياسية Standard Enthalpy of Reaction

يرمز بها بالرمز ΔH°_r وتعرف بأنها الحرارة المصاحبة لحدوث التفاعل عند الظروف القياسية من درجة حرارة وضغط .

انثالبي التكوين القياسية Standard Enthalpy of Formation

ويرمز لها بالرمز ΔH°_f وتعرف بأنها الحرارة اللازمة لتكوين مول واحد من اي مركب من عناصره الاساسية المتواجدة بأثبت صورها في حالتها القياسية في الظروف القياسية $25^\circ C$ وضغط $1\ atm$.

انثالبي الاحتراق القياسية Standard Enthalpy of Combustion

ويرمز لها بالرمز ΔH°_c وتعرف بأنها الحرارة المصاحبة من حرق مول واحد من اي مادة حرقاً تاماً مع وفرة من الاوكسجين عند الظروف القياسية من درجة حرارة وضغط .

قانون هيس Hess law

التغير في الانثالبي المصاحب لتحول المواد المتفاعلة الى نواتج هو نفسه سواء تم التفاعل في خطوة واحدة او سلسلة من الخطوات .

العمليات التلقائية وغير التلقائية Spontaneous and Nonspontaneous

اي عملية فيزيائية او كيميائية تحدث من تلقاء نفسها عند ظروف معينة دون تأثير من اي عامل خارجي تسمى عملية تلقائية . اما العملية التي لايمكن ان تجري بشكل تلقائي في ظل الظروف نفسها تسمى غير تلقائية .

الانتروبي Entropy

يرمز لها بالرمز S وهي دالة حالة ثرموداينميكية تعتبر مقياس درجة اللا أنتظام للنظام الثرموداينمكي .

طاقة كبس الحرة Gibbs Free Energy

يرمز لها بالرمز G وهي دالة حالة ثرموداينمكية تتيح لنا التنبؤ بتلقائية العمليات الفيزيائية او الكيميائية وتمثل الطاقة العظمى التي يمكن الحصول عليها من قياس التغير في الانثالبي والانتروبي .

طاقة كبس الحرة للتكوين القياسية Standard Gibbs free energy of Formation

يرمز لها بالرمز ΔG°_f وتعرف بأنها مقدار التغير في الطاقة الحرة عند تكوين مول واحد من اي مركب من عناصره الاساسية بأثبت صورها عند الظروف القياسية عند درجة حرارة $25^\circ C$ وضغط $1\ atm$.

اسئلة الفصل الاول

1-1 عرف المصطلحات الاتية : النظام، المحيط، المجموعة، النظام المفتوح، دالة الحالة، النظام المعزول، الجول، النظام المغلق، القانون الاول الثرموداينمكي.

2-1 ما هي وحدات الانثالبي والانتروبي وطاقة كبس الحرة بالوحدات الدولية (SI).

3-1 ما المقصود بالتعابير الاتية : الكيمياء الحرارية، عملية باعثة للحرارة، عملية ماصة للحرارة.

4-1 ماذا نعني بدالة الحالة، واعط مثالاً على كميتين تعدان دالة حالة ومثال على دالة مسار (دالة غير حالة).

5-1 لماذا من الضروري بيان الحالة الفيزيائية عند كتابة التفاعلات الحرارية.

6-1 ما الفرق بين الحرارة النوعية والسعة الحرارية ؟ ما هي وحدات هاتين الكميتين.

7-1 ما الفرق بين الخواص المركزة والخواص الشاملة مع اعطاء امثلة لكل منها.

8-1 صف المسعر الحراري الذي تتم بوساطته قياس الحرارة الممتصة او المنبعثة عند ثبوت الضغط (q_p) اي الانثالبي (ΔH).

9-1 قطعة من الفضة كتلتها 360 g وسعتها الحرارية ($86\ J/°C$) احسب حرارتها النوعية.

ج : $0.24\ J/g.°C$

10-1 قطعة من النحاس كتلتها 6 g، سخنت من 21 °C الى 124 °C. احسب كمية الحرارة بوحدات الكيلوجول (kJ). اذا علمت ان الحرارة النوعية للنحاس ($0.39\ J/g.°C$)

ج : 0.241 kJ

11-1 احسب كمية الحرارة المنبعثة بوحدات (kJ) من 350 g زئبق عند تبريدها من 77 °C الى 12 °C. اذا علمت ان الحرارة النوعية للزئبق ($0.14\ J/g.°C$).

ج : −3.2 kJ

12-1 اذا تم رفع درجة حرارة 34 g من الايثانول من 25 °C الى 79 °C. احسب كمية الحرارة الممتصة بوساطة الايثانول اذا علمت ان الحرارة النوعية للايثانول ($2.44\ J/g.°C$).

ج : 4479.8 J

13-1 سخنت عينة من مادة مجهولة كتلتها 155 g من درجة حرارة 25 °C الى 40 °C، ما ادى الى امتصاص حرارة مقدارها 5700 J. احسب الحرارة النوعية لهذه المادة.

ج : $2.45\ J/g.°C$

14-1 $4.5\ g$ من حبيبات ذهب امتصت $276\ J$ من الحرارة عند تسخينها ، فإذا علمت ان الحرارة الابتدائية كانت $25\ ^\circ C$. احسب درجة الحرارة النهائية التي سُخنت اليها ، اذا علمت ان الحرارة النوعية للذهب $0.13\ J/g.\ ^\circ C$.

ج : $496.8\ ^\circ C$

15-1 جد قيمة ΔG_r° للتفاعل $2CO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)}$ الذي يجري بالظروف القياسية اذا اعطيت المعلومات الاتية :

$$\Delta H_f^\circ\ (CO) = -110.5\ kJ/mol,\ \Delta H_f^\circ\ (CO_2) = -393.5\ kJ/mol$$

$$S^\circ (O_2) = 205\ J/K.mol,\ S^\circ (CO) = 198\ J/K.mol,\ S^\circ (CO_2) = 214\ J/K.mol$$

ج : $-514.4\ kJ$

16-1 عند حدوث تفاعل كيميائي في مسعر سعته الحرارية الكلية تساوي $2.4\ kJ/\ ^\circ C$ فإن درجة حرارة المسعر ترتفع بمقدار $0.12\ ^\circ C$ ، احسب التغير في الانثالبي لهذا التفاعل بوحدات الجول .

ج : $-288\ J$

17-1 اذا تم حرق عينة كتلتها $1.5\ g$ من حامض الخليك CH_3COOH (الكتلة المولية للحامض $= 60\ g/mol$) بوجود كمية وافية من الاوكسجين ، وكان المسعر يحتوي على $750\ g$ من الماء (الحرارة النوعية للماء $4.2\ J/g.\ ^\circ C$) . فإذا ارتفعت درجة حرارة المسعر ومحتوياته من $24\ ^\circ C$ الى $28\ ^\circ C$ ، احسب كمية الحرارة التي يمكن ان تنبعث نتيجة احتراق مول واحد من الحامض ، على فرض ان السعة الحرارية للمسعر مهملة .

ج : $-504000\ J/mole$

18-1 ماذا تعني ظروف التفاعل القياسية في الكيمياء الحرارية وما هي اوجه الاختلاف عن الظروف القياسية (STP) التي تستخدم في الغازات .

19-1 في مسعر حراري وضع $2.6\ g$ من الاستيلين C_2H_2 ($M = 26\ g/mol$) فوجد ان كمية الحرارة المنبعثة من الاحتراق تساوي $130\ kJ$. آحسب انثالبية التكوين القياسية للاستيلين اذا علمت ان :

$$\Delta H_f^\circ\ (CO_2) = -393.5\ kJ/mol,\ \Delta H_f^\circ\ (H_2O) = -286\ kJ/mol$$

ج : $227\ kJ/mol$

20-1 احسب التغير في انثالي التكوين القياسية $\Delta H_f^\circ\ (Al_2O_3)$ والتغير في انثالبي الاحتراق القياسية $\Delta H_c^\circ\ (Al)$ في التفاعل الآتي :

$$4Al_{(s)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2Al_2O_{3(s)} \qquad \Delta H_r^\circ = -3340\ kJ$$

ج : $-835\ kJ/mole\ ;\ -1670\ kJ/mole$

21-1 اكتب نص قانون هيس وفسر فائدته في الكيمياء الحرارية. من المعادلات الحرارية التالية عند درجة حرارة $25\,°C$ وضغط $1\ atm$.

$$(1)\quad H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow 2HCl_{(g)} \qquad \Delta H_r^\circ = -185\ kJ$$

$$(2)\quad 2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)} \qquad \Delta H_r^\circ = -484\ kJ$$

احسب ΔH_r° للتفاعل الاتي :

$$4HCl_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2Cl_{2(g)} + 2H_2O_{(g)} \qquad \Delta H_r^\circ = ?\ kJ$$

ج : $-114\ kJ$

22-1 اذا اعطيت المعادلات الحرارية التالية عند درجة حرارة $25\,°C$ وضغط $1\ atm$.

$$(1)\quad \frac{1}{2}N_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow NO_{2(g)} \qquad \Delta H_r^\circ = 33\ kJ$$

$$(2)\quad N_{2(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow N_2O_{4(g)} \qquad \Delta H_r^\circ = 11\ kJ$$

احسب ΔH_r° للتفاعل الاتي:

$$2NO_{2(g)} \longrightarrow N_2O_{4(g)} \qquad \Delta H_r^\circ = ?\ kJ$$

ج : $-55\ kJ$

23-1 اذا كان لديك المعادلات الحرارية التالية عند درجة حرارة $25\,°C$ وضغط $1\ atm$.

$$(1)\quad FeO_{(s)} + H_{2(g)} \longrightarrow Fe_{(s)} + H_2O_{(g)} \qquad \Delta H_r^\circ = 25\ kJ$$

$$(2)\quad 3FeO_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow Fe_3O_{4(s)} \qquad \Delta H_r^\circ = -318\ kJ$$

$$(3)\quad H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)} \qquad \Delta H_r^\circ = -242\ kJ$$

احسب ΔH_r° للتفاعل الاتي :

$$3Fe_{(s)} + 4H_2O_{(g)} \longrightarrow Fe_3O_{4(s)} + 4H_{2(g)} \qquad \Delta H_r^\circ = ?\ kJ$$

ج : $-151\ kJ$

24-1 تتفكك كاربونات الكالسيوم حسب المعادلة الاتية: $CaCO_{3(s)} \longrightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$ قيمة ΔS_r° للتفاعل $160\ J/K.mol$ فإذا علمت ان ΔH_f° لكل من $CaCO_3 , CaO , CO_2$ هي على التوالي $(-1207 , -635 , -393.5)$ بوحدات kJ/mol جد :

1) ΔH_r° للتفاعل ثم ارسم مخطط للطاقة

2) ΔG_r° للتفاعل

3) درجة الحرارة التي سيصبح عندها التفاعل تلقائي

ج : 1) 178.5 2) 130.8 3) اكبر من 1115.6 K

25-1 احسب ΔH_r° للتفاعل التالي عند درجة حرارة $25^\circ C$ وضغط 1 atm .

$$2NH_{3(g)} + 3O_{2(g)} + 2CH_{4(g)} \longrightarrow 2HCN_{(g)} + 6H_2O_{(g)}$$

اذا اعطيت المعلومات الاتية :

$\Delta H_f^\circ (CH_4) = -75 \text{ kJ/mol}$ و $\Delta H_f^\circ (NH_3) = -46 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_f^\circ (H_2O) = -242 \text{ kJ/mol}$ و $\Delta H_f^\circ (HCN) = 135 \text{ kJ/mol}$

ج : -940 kJ

26-1 احسب انثالي التكوين القياسية للمركب $HPO_{3(s)}$ اذا اعطيت المعلومات الاتية :

$$P_4O_{10(s)} + 4HNO_{3(l)} \longrightarrow 4\,HPO_{3(s)} + 2N_2O_{5(g)} \qquad \Delta H_r^\circ = -180 \text{ kJ}$$

ΔH_f° للمركبات الاتية :

$\Delta H_f^\circ (HNO_3) = -174 \text{ kJ/mol}$ و $\Delta H_f^\circ (P_4O_{10}) = -2984 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_f^\circ (N_2O_5) = -43 \text{ kJ/mol}$

ج : -943.5 kJ / mole

27-1 احسب ΔS_r° للتفاعل الاتي عند درجة حرارة $25^\circ C$ وضغط 1 atm .

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \longrightarrow 2NH_{3(g)}$$

اذا علمت ان :

$S^\circ(H_2) = 131 \text{ J/K.mol}$ و $S^\circ(N_2) = 192 \text{ J/K.mol}$

$S^\circ(NH_3) = 193 \text{ J/K.mol}$

ج : -199 J / K. mol

28-1 ماذا نعني بالعملية التلقائية . وضح ذلك ثم اعط مثالين لكل من العمليات التلقائية وغير التلقائية .

29-1 اي من العمليات التالية تلقائية وايها غير تلقائية :

أ) ذوبان ملح الطعام في الماء .
ب) تسلق قمة إيفرست .
جـ) انتشار رائحة العطر في الغرفة بعد رفع غطاء قنينة العطر .
د) فصل الهيليوم والنيون من مزيج من الغازات .

1–30 عرف الانتروبي. ماهي وحدات الانتروبي حسب النظام الدولي للوحدات (SI).

1–31 للتفاعل $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)}$ احسب قيمة ΔS_r° للتفاعل بوحدات $J/K.mol$ علماً بإن:

$$\Delta H_f^\circ (H_2O) = -242\ kJ/mol\ ,\ \Delta G_f^\circ (H_2O) = -228\ kJ/mol$$

ج: $-94\ J/K.mol$

1–32 احسب ΔS_r° للتفاعل التالي عند درجة حرارة $25\,^\circ C$ وضغط $1\ atm$.

$$SiH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow SiO_{2(s)} + 2H_2O_{(l)}$$

اذا اعطيت المعلومات الاتية:

$S^\circ(SiH_4) = 206\ J/K.mol$ و $S^\circ(O_2) = 205\ J/K.mol$

$S^\circ(SiO_2) = 42\ J/K.mol$ و $S^\circ(H_2O) = 70\ J/K.mol$

ج: $-434\ J/K.mol$

1–33 اذا علمت ان قيمة ΔS_r° للتفاعل التالي تساوي $137\ J/K.mol$ عند درجة حرارة $25\,^\circ C$ وضغط $1\ atm$، وان قيم $S^\circ(O_2) = 205\ J/K.mol$، فما قيمة S° للاوزون O_3.

$$2O_{3(g)} \longrightarrow 3O_{2(g)}$$

ج: $239\ J/K.mol$

1–34 عرف طاقة كبس الحرة للتكوين القياسية وما هي وحداتها.

1–35 اذا علمت ان انثالبي احتراق كل من غاز CO , H_2 , CH_3OH بوحدات kJ/mol هي على التوالي (-284 , -286 , -727) احسب ΔH_r° باستخدام قانون هيس للتفاعل الاتي:

$$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$$

ج: $-129\ kJ$

1–36 جد درجة الحرارة التي ستصبح عندها التفاعلات التالية تلقائية اذا علمت أن قيم ΔH و ΔS لها.

التفاعل: A $\Delta H = +126\ kJ/mol$ و $\Delta S = +48\ J/K.mol$

التفاعل: B $\Delta H = -12\ kJ/mol$ و $\Delta S = -105\ J/K.mol$

ج: A اكبر من $2625\ K$; B اقل من $114.3\ K$

37-1 من قيم ΔH و ΔS ، تنبأ بأي التفاعلين التاليين يكون التفاعل تلقائياً عنـــــــــد درجة حرارة $25\,^{\circ}C$ وضغط $1\ atm$.

التفاعل : A $\quad \Delta H = 11\ kJ/mol$ و $\Delta S = 30\ J/K.mol$

التفاعل : B $\quad \Delta H = 2\ kJ/mol$ و $\Delta S = 113\ J/K.mol$

اذا لم يكن كل من التفاعلين تلقائياً عند درجة حرارة $25\,^{\circ}C$ وضغط $1\ atm$ ، فبإي درجة حرارة قد يكونا تلقائيين.

ج : A ، غير تلقائي ; $366.7\ K$

B ، تلقائي

38-1 التفاعل الآتي $CaCO_{3\,(s)} \longrightarrow CaO_{(s)} + CO_{2\,(g)}$ غير تلقائي بالظروف الاعتيادية بين حسابياً بأي درجة حرارة يصبح عندها التفاعل تلقائي عند ($627\,^{\circ}C$ أو $927\,^{\circ}C$) اذا علمت ΔH_r° للتفاعل تساوي $178.5\ KJ/mol$ و ΔS_r° تساوي $160\ KJ/K\text{-}mol$ ؟

ج : $927\,^{\circ}C$

39-1 علل مايأتي على ضوء علاقة كبس $(\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S)$

1 - عملية انصهار الجليد تلقائية بالظروف الاعتيادية .

2 - لا يتحلل الماء الى عناصره الاولية بالظروف الاعتيادية .

3 - يذوب غاز ثنائي اوكسيد الكبريت في الماء تلقائياً ويبعث حرارة اثناء عملية ذوبانه .

4- لا تتفكك كاربونات الكالسيوم بدرجات الحرارة الاعتيادية.

5- تفكك اوكسيد الزئبق II يكون تلقائي دائماً عند درجات الحرارة العالية وليس بالظروف الاعتيادية.

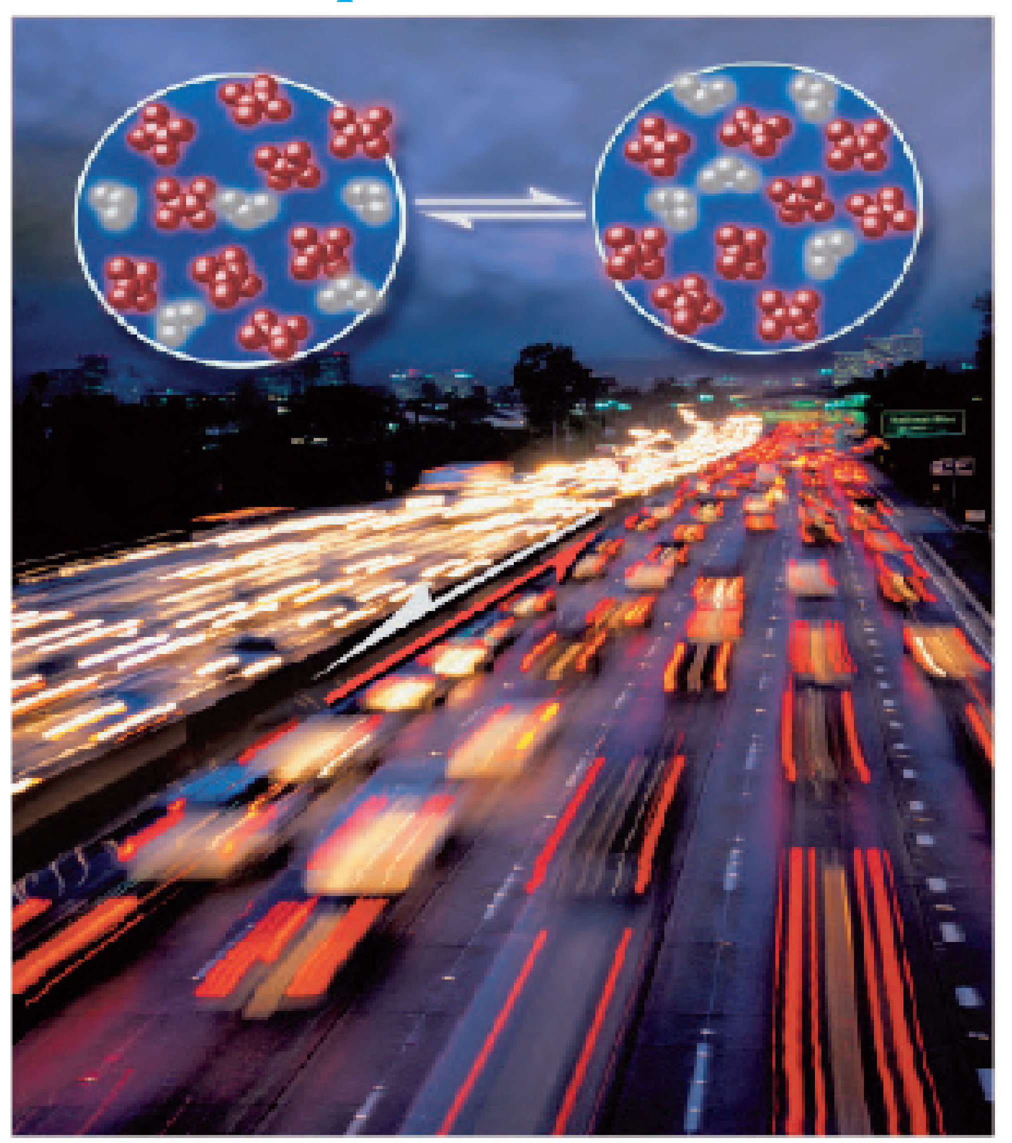
6- لا ينجمد الماء تلقائياً بالظروف الاعتيادية.

الفصل الثاني

2

الاتزان الكيميائي

Chemical Equilibrium



بعد الإنتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن :

- ☐ يبين التفاعلات الانعكاسية والغير انعكاسية.
- ☐ يفهم كيفية وصول التفاعل الى حالة الاتزان.
- ☐ يجد ثوابت الاتزان K_c و K_p والعلاقة بينهما.
- ☐ يتعلم أهمية قيمة ثابت الاتزان لتحديد اتجاه التفاعل.
- ☐ يتبين العلاقة بين ثابت الاتزان وطريقة كتابة المعادلة.
- ☐ يحدد حاصل التفاعل وأهميته.
- ☐ يتعرف على قاعدة لو شاتليه وتأثير العوامل المؤثرة على حالة الاتزان وقيمة ثابت الاتزان.

1-2 التفاعلات غير الانعكاسية والانعكاسية

Irreversible and Reversible Reactions

التفاعل الكيميائي هو عملية تتحول فيها مادة واحدة أو أكثر الى مواد جديدة تختلف في صفاتها عن المادة أو المواد التي تفاعلت في البداية. وقد اعتدنا التعبير عن التفاعل الكيميائي بالمعادلة الكيميائية، والتي هي اختصار علمي يمثل التحول الحاصل في المواد المتفاعلة للحصول على النواتج. ويمثل السهم في المعادلة اتجاه التفاعل.

تقسم التفاعلات الكيميائية حسب اتجاه التفاعل الى تفاعلات تامة والتي تسمى تفاعلات غير انعكاسية (**Irreversible reactions**) التي يتم فيها استهلاك احد أو جميع المواد المتفاعلة تماماً، ويؤشر ذلك بسهم واحد ($\longrightarrow$) فعلى سبيل المثال عند احتراق وقود السيارات (البانزين) احتراقاً تاماً ينتج عنه تكوين غاز ثنائي اوكسيد الكاربون وبخار الماء، هذه العملية غير انعكاسية فمن الصعوبة جداً، اذا لم نقل مستحيلة، أن نتمكن من اعادة ثنائي اوكسيد الكاربون وبخار الماء الناتج من هذه العملية الى بانزين مرة اخرى، مثل هذه التغيرات نقول انها حدثت باتجاه واحد وانها تفاعلات تامة غير انعكاسية، ومن أمثلتها :

1 - إضافة محلول حامض الكبريتيك الى محلول هيدروكسيد الصوديوم وتكون ملح كبريتات الصوديوم وماء.

$$H_2SO_{4(aq)} + 2NaOH_{(aq)} \longrightarrow Na_2SO_{4(aq)} + 2H_2O_{(l)}$$

2 - إضافة حامض الهيدروكلوريك الى كاربونات الصوديوم وتصاعد غاز ثنائي أوكسيد الكاربون CO_2 :

$$Na_2CO_{3(s)} + 2HCl_{(aq)} \longrightarrow 2\,NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} + CO_{2(g)}$$

تعرف التفاعلات غير الانعكاسية بأنها: التفاعلات الكيميائية التي يتم فيها (عند ظروف معينة) استهلاك تام لاحد أو جميع المواد المتفاعلة، ولايكون للمواد الناتجة عند ظروف التفاعل نفسها، القدرة على أن تتفاعل لتكوين المواد التي تكونت منها.



أما النوع الاخر من التفاعلات فهي التفاعلات غير التامة وتسمى بالتفاعلات الانعكاسية (Reversible reactions)، وهي تفاعلات لاتستهلك المواد المتفاعلة فيها كلياً بسبب أن المواد الناتجة تبدأ بتكوين المواد المتفاعلة ويستمر هذا الوضع مهما طال وقت التفاعل، أي لايتم فيها استهلاك المواد المتفاعلة تماماً، ويؤشر ذلك في المعادلة بوضع سهمين متعاكسين ($\rightleftharpoons$) للدلالة على ذلك.

هنالك الكثير من التغيرات الكيميائية المعروفة تكون انعكاسية، فمثلاً تتم عملية التنفس بطريقة التبادل الغازي حيث إن الدم القادم الى الحويصلات الرئوية يكون محملاً ببخار الماء وغاز CO_2، فيطرح الدم هذه المواد ويأخذ غاز الاوكسجين فيصبح دماً مؤكسجاً ثم يعطي الاوكسجين بعملية التنفس الداخلي ويأخذ بخار الماء و CO_2 وهكذا تستمر عملية التنفس. وهنالك الكثير من الامثلة التي تعبر عن التفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية الانعكاسية ومنها:

1 - تفاعل حامض الخليك مع كحول الاثيل وتكوين خلات الاثيل والماء:

$$CH_3COOH_{(l)} + CH_3CH_2OH_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COOCH_2CH_{3(l)} + H_2O_{(l)}$$

2 - تفاعل غاز الهيدروجين مع بخار اليود لتكوين غاز يوديد الهيدروجين (في نظام مغلق):

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$$

3 - تحلل كاربونات الكالسيوم الصلبة الى اوكسيد الكالسيوم وغاز CO_2 (في نظام مغلق):

$$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

4 - وتغيرات فيزيائية مثل تبخر الماء (في نظام مغلق):

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)}$$

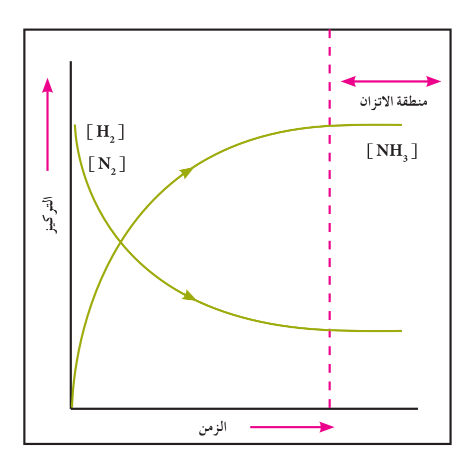
تعرف التفاعلات الانعكاسية بأنها (التفاعلات الكيميائية التي يتم فيها تحول المواد المتفاعلة الى نواتج في بداية التفاعل، ويكون للمواد الناتجة المقدرة على أن تتفاعل مع بعضها لتكوين المواد التي تكونت منها مرة اخرى).

2 - 2 التفاعلات الانعكاسية وحالة الاتزان

اغلب التفاعلات الانعكاسية، كما ذكرنا سابقاً، هي تفاعلات تستمر باتجاهين متعاكسين بظروف التفاعل نفسها. فمثلاً عند ظروف مناسبة يتفاعل غاز H_2 مع غاز N_2 لتكوين غاز الامونيا NH_3. في بداية هذا التفاعل يكون التفاعل الامامي سريعاً R_f (R_f سرعة التفاعل الامامي، حيث f من **forward** وتعني امامي) باتجاه تكوين الامونيا، بمرور الوقت وبزيادة تركيز الامونيا وعند ظروف التفاعل نفسها تتحلل الامونيا الناتجة لتكوين غازي H_2 مع N_2 بسرعة مقدارها R_b (R_b سرعة التفاعل الخلفي، حيث b من **backward** وتعني خلفي). يستمر كلا التفاعلين بالاتجاهين المتعاكسين (الامامي والخلفي) حتى يصل التفاعل الى حالة معينة تتساوى عندها سرعتي التفاعلين الامامي والخلفي ($R_f = R_b$) فيصل التفاعل الى حالة تدعى بحالة الاتزان الكيميائي:

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} 2NH_{3(g)}$$

حيث k_f يمثل ثابت سرعة التفاعل الامامي و k_b يمثل ثابت سرعة التفاعل الخلفي.



الشكل 2–1
وصول التفاعل الى حالة الاتزان بعد مرور فترة زمنية

تظهر التفاعلات التي تصل الى حالة الاتزان وكأنها قد توقفت، لكنها في الحقيقة لاتزال مستمرة وتجري في كلا الاتجاهين، لأن حالة الاتزان الكيميائي هي حالة اتزان ديناميكي (حركي) وليست حالة اتزان استاتيكي (ساكن). أي أن التفاعل مستمر وبكلا الاتجاهين الامامي والخلفي بالمقدرة والسرعة ذاتها. بعبارة اخرى لهذا التفاعل يكون معدل سرعة التكوين تساوي معدل سرعة التفكك، وتكون تراكيز المواد الناتجة والمتفاعلة عند حالة الاتزان ثابتة دون تغير، مالم يحدث أي تغيير على الظروف التي يتم عندها التفاعل وكما هو موضح في الشكل (2–1).

3 - 2 التفاعلات الانعكاسية المتجانسة وغير المتجانسة

التفاعلات الانعكاسية المتجانسة (**Reversible homogenous reactions**) هي التفاعلات التي تكون فيها المواد المتفاعلة والناتجة جميعها في طور واحد ومن امثلتها (علماً بأن جميع التفاعلات تجري في نظام مغلق):

1 – تفاعل غازي
$$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2\,NO_{2(g)}$$

2 – تفاعل في محلول
$$HCOOH_{(l)} + CH_3OH_{(l)} \rightleftharpoons HCOOCH_{3(l)} + H_2O_{(l)}$$

3 – تفاعل صلب
$$Zn_{(s)} + S_{(s)} \rightleftharpoons ZnS_{(s)}$$

اما التفاعلات الانعكاسية غير المتجانسة فهي التفاعلات التي توجد فيها المواد المتفاعلة والناتجة في اكثر من طور واحد ومن امثلتها (علماً انَ جميع التفاعلات تجري في نظام مغلق).

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)}$$

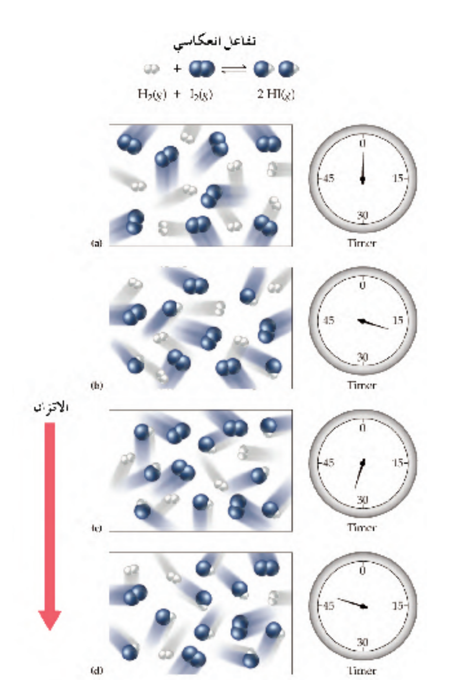
$$2\,NaHCO_{3(s)} \rightleftharpoons Na_2CO_{3(s)} + H_2O_{(g)} + CO_{2(g)}$$

$$2\,Hg_{(l)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,HgO_{(s)}$$

4 - 2 حالة الاتزان وقانون فعل الكتلة

عند خلط مول واحد من غاز الهيدروجين مع مول واحد من غاز اليود في إناء التفاعل لتكوين غاز يوديد الهيدروجين عند 445°C فالمفروض أن يتكون 2مول من يوديد الهيدروجين حسب المعادلة الاتية :

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$$



التفاعل الانعكاسي يصل الى حالة الاتزان بعد مرور فترة زمنية عليه .

لكن وجد عملياً بتحليل الخليط عندما يصل هذا التفاعل الى حالة الاتزان الكيميائي الديناميكي انه يحتوي 78% من غاز HI و 11% من كل من غازي اليود والهيدروجين بحالتيهما الجزيئية، وبالمثل اذا سخن غاز HI النقي عند درجة الحرارة نفسها فانه يتفكك الى غازي الهيدروجين واليود، ويحتوي الخليط دائماً على 78% من غاز HI عند الاتزان و 11% من كل من غازي اليود والهيدروجين .

يطلق على العلاقة التي تربط بين سرعة التفاعل الكيميائي وتراكيز المواد قانون فعل الكتلة والذي ينص "عند ثبوت درجة الحرارة فان سرعة التفاعل الكيميائي في اي اتجاهاً كان تتناسب طردياً مع التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة كلاً منها مرفوع الى اس يمثل عدد المولات الموضوع امام كل مادة في المعادلة الكيميائية الموزونة".

وعند تطبيق قانون فعل الكتلة وللتفاعل المشار اليه اعلاه

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} 2HI_{(g)}$$

يمكن التعبير عن سرعة التفاعل الامامي R_f وسرعة التفاعل الخلفي R_b رياضياً وحسب قانون فعل الكتلة كالاتي :

$$R_f = k_f[H_2][I_2]$$

$$R_b = k_b[HI]^2$$

5 - 2 ثابت الاتزان Equilibrium Constant

لنفرض انه لدينا التفاعل الانعكاسي المتزن الاتي :

$$aA + bB \rightleftharpoons gG + hH$$

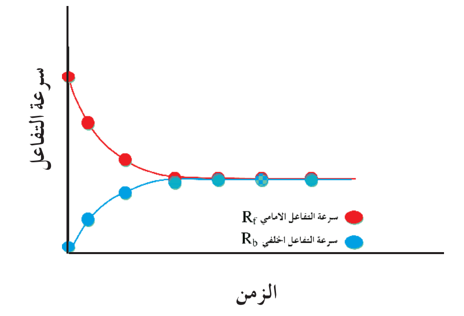
حيث A وB و G و H تمثل المواد المتفاعلة والناتجة أما a وb وg و h فتمثل اعداد مولاتها في معادلة التفاعل الموزونة.
عند تطبيق قانون فعل الكتلة بالنسبة الى التفاعل الامامي نجد أن :

$$R_f = k_f[A]^a[B]^b \qquad (1)$$

اما عند تطبيق قانون فعل الكتلة بالنسبة إلى التفاعل الخلفي نحصل على العلاقة :

$$R_b = k_b[G]^g[H]^h \qquad (2)$$

حيث k_f و k_b تمثل ثابتي تناسب سرعة التفاعل الامامي والخلفي على التوالي.
وعند حصول الاتزان فإن سرعة التفاعل الامامي تساوي سرعة التفاعل الخلفي $R_f = R_b$ ، (الشكل 2 - 2) لذا نحصل على الاتي :



الشكل 2-2
حالة الاتزان لتفاعل مزيج غازي يبين التفكك والتكون وسرعة الوصول الى حالة الاتزان.

$$k_f[A]^a[B]^b = k_b[G]^g[H]^h \qquad (3)$$

وبترتيب المعادلة (3) نحصل على العلاقة :

$$\frac{k_f}{k_b} = \frac{[G]^g[H]^h}{[A]^a[B]^b} \qquad (4)$$

ان قسمة قيمة ثابتة k_f على قيمة ثابتة اخرى k_b هو مقدار ثابت اخر يعرف بثابت الاتزان K_{eq} (حيث eq من **equilibrium** وتعني اتزان)، لذا تصبح المعادلة (4) على الصورة الاتية:

$$K_{eq} = \frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b} \qquad (5)$$

يعرف ثابت الاتزان K_{eq} بانه **النسبة بين ثابت تناسب سرعة التفاعل الامامي (k_f) وثابت تناسب سرعة التفاعل الخلفي (k_b)**. كما انه يعرف ايضاً بانه **حاصل ضرب التراكيز المولارية للمواد الناتجة عند حالة الاتزان مقسوماً على حاصل ضرب التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة عند الاتزان كلٌ منها مرفوع لاس عدد مولاتها في معادلة التفاعل الموزونة**، وهي قيمة ثابتة عند ثبوت درجة الحرارة.

وعند قياس تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة عند حصول الاتزان بالمولارية [M] فان ثابت الاتزان K_{eq} يرمز له بالرمز K_c (K_c ثابت الاتزان بدلالة التراكيز المولارية، حيث c من **concentration** وتعني تركيز) ويصطلح على عدم كتابة وحدات لهذا الثابت. وبما إن المعادلة رقم (5) عبر عنها بكتابة التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة والناتجة فيكون ثابت الاتزان لها K_c وتكتب على الصورة الاتية:

$$K_c = \frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b} \qquad (6)$$

مثال 2 - 1

للتفاعل المتزن الاتي:

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} 2NH_{3(g)}$$

وجد ان ثابت سرعة التفاعل الامامي k_f يساوي **0.11** وثابت سرعة التفاعل الخلفي k_b يساوي **0.05**. احسب ثابت الاتزان K_{eq} للتفاعل.

الحــل:

$$K_{eq} = \frac{k_f}{k_b} = \frac{0.11}{0.05} = 2.2$$

تمرين 2 - 1

تفاعل ما متزن ثابت الاتزان له K_{eq} يساوي **4.24** وثابت سرعة التفاعل الخلفي k_b يساوي **0.02**. احسب ثابت سرعة التفاعل الامامي k_f.

ج: **0.0848**

وعندما تكون المواد المشتركة في التفاعل والناتجة في حالتها الغازية يكون من السهولة قياس ضغوطها الجزئية اكثر من قياس تراكيزها المولارية، لذا من المناسب التعبير عن تركيز الغاز بدلالة ضغطه الجزئي (P) لذلك فان ثابت الاتزان K_{eq} يرمز له بالرمز K_P (K_P ثابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية، حيث P من **Pressure** وتعني ضغط). وعندما يعبر عن الكميات الغازية الداخلة في التفاعل بدلالة ضغوطها الجزئية يعبر عن ثابت الاتزان لها حسب المعادلة رقم (5) على الصورة الاتية:

$$K_P = \frac{P_G^{\,g} \times P_H^{\,h}}{P_A^{\,a} \times P_B^{\,b}} \qquad (7)$$

يعرف ثابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية K_P بانه (حاصل ضرب الضغوط الجزئية للمواد الناتجة عند الاتزان مقسوماً على حاصل ضرب الضغوط الجزئية للمواد المتفاعلة عند الاتزان كلٌ منها مرفوع الى اس عدد مولاتها في معادلة التفاعل الموزونة)، وهي قيمة ثابتة عند ثبوت درجة الحرارة.

ومن المهم ذكره هنا أن في التفاعلات المتجانسة التي تكون فيها جميع المواد المتفاعلة والناتجة في الطور الغازي يجب ان يشتمل ثابت الاتزان على النسبة بين حاصل ضرب الضغوط الجزئية لجميع المواد الناتجة مرفوع لاس عدد مولاتها في المعادلة الى حاصل ضرب الضغوط الجزئية لجميع المواد المتفاعلة مرفوع لاس عدد مولاتها في المعادلة كما هو موضح في المعادلة رقم (7).

اما في التفاعلات غير المتجانسة والتي تحتوي على مواد باكثر من طور واحد كما هو في تفاعل التفكك الحراري لبيكاربونات الصوديوم (صودا الخبز) التالي فيحذف عند كتابة ثابت الاتزان له المواد الصلبة والسائلة النقية.

$$2NaHCO_{3(s)} \xrightarrow{\Delta} Na_2CO_{3(s)} + H_2O_{(g)} + CO_{2(g)}$$

تصل التفاعلات غيرالمتجانسة الى حالة الاتزان شأنها شأن التفاعلات المتجانسة. فاذا تم وضع بيكاربونات الصوديوم في وعاء مغلق وتمَ تسخينها فسيصل التفاعل في لحظة معينة الى حالة الاتزان.

$$2NaHCO_{3(s)} \xrightleftharpoons{\Delta} Na_2CO_{3(s)} + H_2O_{(g)} + CO_{2\,(g)}$$

وثابت الاتزان لهذا التفاعل يكتب على الصورة الاتية :

$$K_c = \frac{[Na_2CO_3][CO_2][H_2O]}{[NaHCO_3]^2}$$

ويمكن حذف تراكيز المواد الصلبة والسائلة من علاقة ثابت الاتزان (لأن المواد الصلبة والسائلة النقية يبقى تركيزها ثابتاً مهما تغيرت كمياتها، حتى وان تغير الحجم فإن النسبة بين كمية هذه المواد الى الحجم ستبقى ثابتة). لذا فعند كتابة علاقة ثابت الاتزان للتفاعلات غير المتجانسة يجب كتابته بدون تراكيز المواد الصلبة والسائلةالنقية. فثابت الاتزان للتفكك الحراري لبيكاربونات الصوديوم يكتب على الشكل الاتي :

$$K_c = [CO_2][H_2O]$$

او بدلالة الضغوط الجزئية يساوي K_P الاتي :

$$K_p = P_{CO_2}\, P_{H_2O}$$

وفي مثال اخر فان ثابت الاتزان للتفكك الحراري لكاربونات الكالسيوم عند وصولها لحالة الاتزان :

$$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

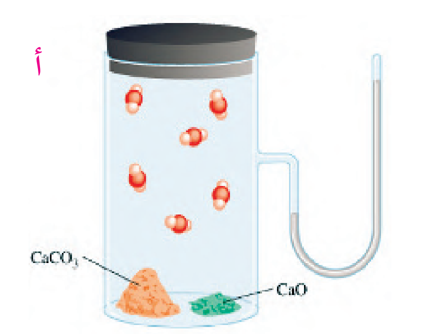
يكتب على الصورة الاتية بدلالة التراكيز المولارية :

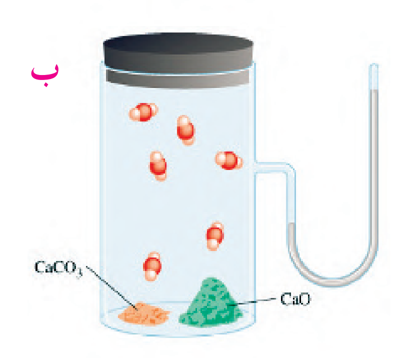
$$K_c = [CO_2]$$

او بدلالة الضغوط الجزئية :

$$K_P = P_{CO_2}$$

فضغط CO_2 عند الاتزان يبقى ثابتاً عند درجة الحرارة نفسها ولا يتأثر باختلاف كميات $CaCO_3$ و CaO ، كما هو مبين في الشكل (2 - 3).





الشكل 2-3
ضغط CO_2 عند الاتزان في أ و ب هو نفسه عند درجة الحرارة نفسها على الرغم من اختلاف كمية $CaCO_3$ (ممثلاً باللون البرتقالي) وكمية CaO (ممثلاً باللون الاخضر).

مثال 2 – 2

اكتب ثوابت الاتزان للتفاعلات التالية بدلالة التراكيز المولارية:

(1) $2HBr_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + Br_{2(g)}$

(2) $NO^-_{2(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HNO_{2(aq)} + OH^-_{(aq)}$

(3) $CaCO_{3(s)} + 2HCl_{(aq)} \rightleftharpoons CaCl_{2(aq)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)}$

الحـــل:

(1) $$K_c = \frac{[H_2][Br_2]}{[HBr]^2}$$

(2) $$K_c = \frac{[HNO_2][OH^-]}{[NO_2^-]}$$

(3) $$K_c = \frac{[CO_2][CaCl_2]}{[HCl]^2}$$

تمرين 2 – 2

اكتب ثوابت الاتزان بدلالة التراكيز المولارية K_c وثوابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية K_p للتفاعلات التالية إن أمكن.

(1) $2CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)} + O_{2(g)}$

(2) $3O_{2(g)} \rightleftharpoons 2O_{3(g)}$

(3) $CO_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons COCl_{2(g)}$

(4) $H_2O_{(g)} + C_{(s)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_{2(g)}$

(5) $2ZnS_{(s)} + 3O_{2(g)} \rightleftharpoons 2ZnO_{(s)} + 2SO_{2(g)}$

(6) $C_6H_5COOH_{(aq)} \rightleftharpoons C_6H_5COO^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$

(7) $2NO_{2(g)} + 7H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)} + 4H_2O_{(l)}$

مثال 2 – 3

اكتب ثوابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية للتفاعلات الاتية:

(1) $3H_{2(g)} + N_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$

(2) $2Hg_{(l)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2HgO_{(s)}$

الحـــل:

(1) $$K_p = \frac{P^2_{NH_3}}{P^3_{H_2}\ P_{N_2}}$$

(2) $$K_p = \frac{1}{P_{O_2}}$$

2 - 6 حساب ثابت الاتزان K_{eq}

يمكن إيجاد قيمة ثابت الاتزان بوساطة قياس تراكيز جميع المواد المتفاعلة والناتجة عند وصول التفاعل الى حالة الاتزان، حيث يتم تعويض هذه القيم في علاقة ثابت الاتزان للتفاعل المعين عند درجة حرارة ثابتة. إن إي تفاعل في حالة اتزان ويجري عند درجة حرارة ثابتة تكون قيمة K_{eq} هي نفسها مهما كانت الكمية الموجودة من المتفاعلات او النواتج في إناء التفاعل. أن قيمة ثابت الاتزان كمية ثابتة مهما تغيرت التراكيز للمواد المتفاعلة أو الناتجة الابتدائية الموضوعة في إناء التفاعل.

مثال 2 – 4

جد قيمة K_{eq} للتفاعل الاتي:

$$2CH_{4(g)} \rightleftharpoons C_2H_{2(g)} + 3H_{2(g)}$$

اذا علمت أن التراكيز في درجة حرارة معينة عند حصول الاتزان هي:

$[CH_4] = 0.02\,M$ و $[C_2H_2] = 0.05\,M$ و $[H_2] = 0.143\,M$

الحـــل:

طالما ان التراكيز المولارية للمواد هي عند الاتزان فنكتب علاقة ثابت الاتزان K_{eq} بدلالة K_c

$$K_c = \frac{[C_2H_2][H_2]^3}{[CH_4]^2} = \frac{(0.05)(0.143)^3}{(0.02)^2} = 0.37$$

تمرين 2 – 3

جد قيمة K_{eq} للتفاعل الاتي عند $100°C$

$$2NO_{2(g)} \rightleftharpoons N_2O_{4(g)}$$

اذا علمت إن التراكيز لمواد التفاعل عند حصول حالة الاتزان هي كالاتي:

$[N_2O_4] = 0.002\,M$

$[NO_2] = 0.017\,M$

ج: 6.92

وهناك نوع اخر من المسائل الحسابية تكون قيمة ثابت الاتزان معلومة وتعطى تراكيز أو ضغوط جزئية ابتدائية للمواد المتفاعلة ويكون مطلوباً ايجاد تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة عند حصول الاتزان (وهنا يجب على الطالب ان يميز بين التراكيز او الضغوط الجزئية الابتدائية والتراكيز والضغوط الجزئية عند حالة الاتزان). وعند حل هذا النوع من المسائل، يكون من الافضل ان نعمل مخططاً للتفاعل مروراً بثلاث مراحل يبين تراكيز المواد المشتركة في التفاعل هي قبل بدء التفاعل والتغير الحاصل على التراكيز أو الضغوط الجزئية عند بدء التفاعل (الحالة الابتدائية) وفي الاخير وصول التفاعل الى حالة الاتزان وكما هو موضح في المثال الاتي:

مثال 2 – 5

في التفاعل الاتي :

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$$

خلط 0.5 mole من H_2 و 0.5 mole من I_2 في وعاء حجمه لتر وبدرجة حرارة 430°C وصل التفاعل الى حالة الاتزان فوجد أن ثابت الاتزان K_c لهذا التفاعل يساوي 5.29 احسب تراكيز المواد التي تمثل مزيج الاتزان .

الحـــل :

تحسب التراكيز الابتدائية للمواد المشتركة في التفاعل من معرفة عدد مولات المواد وحجم المزيج من العلاقة الاتية :

$$[M] = \frac{n\,(mol)}{V\,(L)}$$

$$[H_2] = [I_2] = \frac{0.5\,(mol)}{1\,(L)} = 0.5\ mol/L$$

	$H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$		
التركيز / M	$[H_2]$	$[I_2]$	$2[HI]$
التراكيز الابتدائية	0.5	0.5	0.0
التغير في التراكيز	−x	−x	+2x
التراكيز عند الاتزان	0.5−x	0.5−x	2x

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

$$5.29 = \frac{[2x]^2}{[0.5-x][0.5-x]}$$

$$5.29 = \frac{[2x]^2}{[0.5-x]^2}$$

بجذر الطرفين وحل المعادلة نحصل على قيمة x

$$x = 0.267\ mol/L$$

لذا فالتراكيز عند الاتزان

$$[H_2] = [I_2] = 0.5 - 0.267 = 0.233\ \ mol/L$$

$$[HI] = 2 \times 0.267 = 0.534\ \ mol/L$$

اما النوع الثالث من المسائل ففيه تعطى تراكيز أو ضغوط جزئية للمواد المتفاعلة الابتدائية الموضوعة في اناء التفاعل وتركيز أو ضغط جزئي احد المواد المتفاعلة او الناتجة عند حصول الاتزان ويكون المطلوب ايجاد قيمة ثابت الاتزان.

مثال 2 – 6

في أحد التجارب العملية ادخل 0.625 mole من غاز N_2O_4 في وعاء سعته 5L فتفكك الغاز حسب التفاعل التالي وبدرجة حرارة معينة. وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد إن تركيز N_2O_4 المتبقي يساوي 0.025mole / L احسب قيمة K_c لهذا التفاعل.

$$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$$

الحـــــل:

نحول عدد المولات في 5 L الى عدد المولات في اللتر الواحد اي نحسب التركيز المولاري الابتدائي لغاز N_2O_4.

$$M\,(mol/L) = \frac{n\,(mol)}{V(L)} = \frac{0.625\,(mol)}{5(L)} = 0.125 mol/L$$

	$N_2O_{4(g)}$ ⇌	$2NO_{2(g)}$
التركيز / M	$[N_2O_4]$	$2\,[NO_2]$
التراكيز الابتدائية	0.125	0.000
التغير في التراكيز	−x	+2x
التراكيز عند الاتزان	0.125−x	2x

تركيز $[N_2O_4]$ عند الاتزان يساوي 0.025 mole / L لذا

$$0.125 - x = 0.025 \Rightarrow x = 0.10\ mol/L$$

$$[NO_2] = 2x = 2 \times 0.10 = 0.20\ mol/L$$

وعلاقة ثابت الاتزان

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{[0.20]^2}{[0.025]} = 1.6$$

تمرين 2 – 4

للتفاعل الاتي:

$$H_{2(g)} + Br_{2(g)} \rightleftharpoons 2HBr_{(g)}$$

وضع في اناء حجمه لتر واحـــــــد 0.4 mole من كل من H_2 و Br_2 وبدرجة حرارة 425°C. احسب تراكيز المواد التي تُكون خليط الاتزان اذا علمت ان ثابت الاتزان لهذا التفاعل K_c يساوي 0.25.

ج :

$[H_2] = [Br_2] = 0.32\ mol/L$

$[HBr] = 0.16\ mol/L$

مثال 2 - 7

للتفاعل الغازي الاتي :

$$2SO_{3(g)} \rightleftharpoons 2SO_{2(g)} + O_{2(g)}$$

وفي وعاء مغلق حجمه لتر واحد وجد أن ضغط غاز SO_3 قبل تفككه يساوي 3 atm عند درجة حرارة معينة بلغ التفاعل حالة الاتزان فوجد إن الضغط الكلي لخليط الغازات يساوي 4 atm احسب K_p للتفاعل عند الاتزان .

الحـــل :

	$2SO_{3(g)} \rightleftharpoons 2SO_{2(g)} + O_{2(g)}$		
الضغط / atm	$2SO_3$	$2SO_2$	O_2
الضغوط الابتدائية	3.0	0.0	0.0
التغير في الضغوط	−2x	+2x	+x
الضغوط عند الاتزان	3.0−2x	2x	x

ان الضغط الكلي حسب قانون دالتون يساوي مجموع الضغوط الجزئية للغازات الموجودة في مزيج التفاعل . فاذا فرضنا ان الضغط الكلي للمزيج عند حالة الاتزان P_T فانه يساوي :

$$P_T = P_{SO_3} + P_{SO_2} + P_{O_2}$$

$$4 = (3-2x) + 2x + x$$

وبحل المعادلة نحصل على قيمة x

$$x = 1 \text{ atm}$$

$$P_{SO_3} = 3.0 - 2x = 3.0 - 2 \times 1 = 1 \text{ atm}$$

$$P_{SO_2} = 2x = 2 \times 1 = 2 \text{ atm}$$

$$P_{O_2} = x = 1 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{P^2_{SO_2} \; P_{O_2}}{P^2_{SO_3}} = \frac{(2)^2 \; (1)}{(1)^2} = 4$$

تمرين 2 - 5

للتفاعل

$$2CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)} + O_{2(g)}$$

وضع في اناء حجمه لتر 0.8 mole من غاز CO_2 وبدرجة حرارة معينة وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد ان نصف كمية الغاز قد تفككت . احسب K_c .

ج : 0.2

تمرين 2 - 6

في التفاعل الغازي الاتي :

$$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$$

وضعت كميات مختلفة (مولات مختلفة) من H_2 و N_2 في إناء سعته لتر وعند وصول التفاعل لحالة الاتزان وجد أن ما استهلك من H_2 يساوي 0.3 mole وما تبقى من N_2 يساوي 0.2 mole . ما عدد مولات كل من H_2 و N_2 قبل التفاعل علماً بأن ثابت الاتزان K_c للتفاعل يساوي 200 .

ج : $[N_2] = 0.3 \text{ mol/L}$

$[H_2] = 0.4 \text{ mol/L}$

7 - 2 العلاقة بين ثابتي الاتزان K_c و K_p

هنالك علاقة تربط بين ثابت الاتزان المعبر عنه بدلالة الضغوط الجزئية K_p وثابت الاتزان المعبر عنه بدلالة التراكيز المولارية K_c وذلك حسب العلاقتين الاتيتين :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g}$$

او بشكلها الآخر :

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n_g}$$

والرمز Δn_g يعرف حسب العلاقة الاتية :

$$\Delta n_g = \sum n_g \text{ (Products)} - \sum n_g \text{(Reactants)}$$

وتتوقف العلاقة بين K_c و K_p على قيمة Δn_g وكالاتي :

1) Δn_g تساوي صفراً ، فان قيمة $K_c = K_p$.

2) Δn_g تساوي قيمة موجبة ، فان قيمة K_p اكبر من قيمة K_c.

3) Δn_g تساوي قيمة سالبة ، فان قيمة K_p اصغر من قيمة K_c.

مثال 2 – 8

في تفاعل ما $\Delta n_g = -1$ و $K_C = 4.1$ بدرجة حرارة $227°C$ فما قيمة K_p لهذا التفاعل .

الحـــل :

نحول درجة الحرارة من وحدة $°C$ الى وحدة K

$$T(K) = t(°C) + 273 = 227 + 273 = 500 \text{ K}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g} = 4.1 (0.082 \times 500)^{-1} = 0.1$$

مثال 2 – 9

افترض حصول الاتزان للتفاعل الاتي عند درجة حرارة $300K$.

$$NH_4HS_{(s)} \rightleftharpoons NH_{3(g)} + H_2S_{(g)}$$

ووجد أن قيم الضغوط الجزئية لكل من غازي النواتج عند حصول الاتزان تساوي 0.3 atm . احسب K_p و K_c للتفاعل .

الحـــل :

$$K_P = P_{NH_3} P_{H_2S} = (0.3)(0.3) = 0.09$$

$$\Delta n_g = \sum n_g \text{ (Products)} - \sum n_g \text{(Reactants)} = 2 - 0 = 2$$

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n_g} = 0.09 (0.082 \times 300)^{-2} = 1.5 \times 10^{-4}$$

انتبه !

ان Δn_g يمثل الفرق بين عدد مولات المواد الناتجة والمواد المتفاعلة في حالتها الغازية فقط لذا وضع (g) لتبيان ذلك .

انتبه !

في هذا النوع من المسائل نستخدم قيمة R التي تساوي 0.082 L. atm / K. mol

تمرين 2 – 7

احسب قيمة K_c للتفاعل المتزن التالي عند $500°C$. اذا علمت ان قيمة K_p للتفاعل تساوي 1.5×10^{-5} عند درجة الحرارة نفسها .

$$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$$

ج : 0.06

تمرين 2 – 8

اذا كانت K_c تساوي 1.6 عند $1000°C$ بالنسبة للتفاعل الاتي :

$$C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)}$$

احسب ضغط CO الجزئي في حالة الاتزان عندما يكون الضغط الجزئي في تلك الحالة لغاز CO_2 يساوي 0.6 atm.

ج : 10 atm

2 - 8 اهمية ثابت الاتزان

لمعرفة قيمة ثابت الاتزان اهمية كبيرة حيث يمكن لقيمته العددية:

أ- تحديد اتجاه التفاعل

ب- بيان العلاقة بين ثابت الاتزان وطريقة كتابة المعادلة.

2-8-1 اتجاه التفاعل من معرفة قيمة ثابت الاتزان

اذا اخذنا المثال البسيط الاتي:

$$A \rightleftharpoons B$$

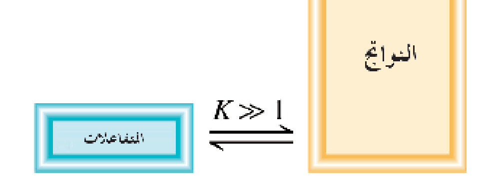
فاذا كانت قيمة $K_c = 100$ له فهذا يعني:

$$K_c = \frac{[B]}{[A]} \Rightarrow 100 = \frac{[B]}{[A]} \Rightarrow [B] = 100\,[A]$$

من خلال العلاقة الرياضية الاخيرة نكتشف ان تركيز $[B]$ المتكون اكبر بمئة مرة من تركيز $[A]$ المتبقي وعليه فأن موضع الاتزان يكون في اتجاه تكوين المادة B الناتجة وهذا الشيء مرغوب فيه وخاصة في الصناعة.

اما اذا كانت قيمة $K_c = 0.01$ للتفاعل نفسه .

$$K_c = \frac{[B]}{[A]} \Rightarrow 0.01 = \frac{[B]}{[A]} \Rightarrow [A] = 100\,[B]$$

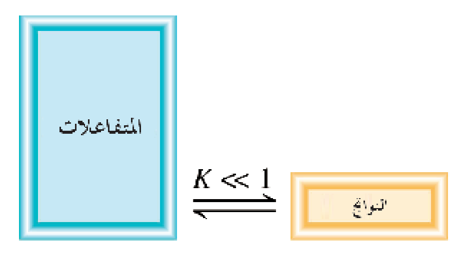


الشكل 2-4
اذا كانت قيمة K اكبر بكثير من الواحد ($K_{>>}1$) ستكون النواتج اكبر بكثير من المواد المتفاعلة عند حالة الاتزان، وعندها يقال ان الاتزان يميل نحو اليمين.

ففي هذه الحالة يكون تركيز $[A]$ عند حالة الاتزان أكبر بمئة مرة من تركيز المادة $[B]$ وعليه فان موضع الاتزان يكون في اتجاه المادة A.

وكقاعدة عامة يمكن القول:

1. اذا كانت قيمة ثابت الاتزان كبيرة جداً دل ذلك على إن تركيز المواد الناتجة يكون كبيراً جداً، ويعني ذلك إن التفاعل يسير في اتجاه واحد تقريباً هو الاتجاه الامامي. الشكل (2 - 4).
2. اذا كانت قيمة ثابت الاتزان صغيرة جداً دل ذلك على أن تراكيز المواد الناتجة يكون صغيراً جداً عند حالة الاتزان، ما يعني إن التفاعل يسير في اتجاه واحد تقريباً هو الاتجاه الخلفي. الشكل (2 - 5).
3. اذا كانت قيمة ثابت الاتزان تساوي الواحد الصحيح أو أي قيمة مقاربة له فان هذا يعني ان تراكيز كل من المواد المتفاعلة والناتجة في التفاعل تكاد تكون متساوية .



الشكل 2-5
اذا كانت قيمة K اصغر بكثير من الواحد ($K_{<<}1$) ستكون المتفاعلات اكبر بكثير من المواد الناتجة، وعندها يقال ان الاتزان يميل نحو اليسار.

مثال 2 – 10

من قيم ثوابت الاتزان K_c لكل من التفاعلات التالية تنبأ بحالة الاتزان لها .

$$2HF_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + F_{2(g)} \qquad K_c = 1 \times 10^{-95}$$

$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3(g)} \qquad K_c = 8 \times 10^{25}$$

$$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)} \qquad K_c = 1.1$$

الحـــل :

1. التفاعل الاول قيمة ثابت الاتزان صغيرة جداً، أي: عند حالة الاتزان فان كمية المواد الناتجة H_2 و F_2 ضئيلة جداً لدرجة انه يمكن اعتبار ان مثل هذا التفاعل يكاد لايحدث من الناحية العملية .
2. التفاعل الثاني قيمة ثابت الاتزان كبيرة جداً اي عند حالة الاتزان فان كمية المادة الناتجة SO_3 قد وصلت الى درجة قريبة من الاكتمال، وان تراكيز المواد المتفاعلة كمية ضئيلة جداً SO_2 و O_2 التي بقيت بدون تفاعل . لذا فمن الناحية العملية نستطيع القول إن هذا التفاعل يكاد يكون تاماً .
3. التفاعل الثالث قيمة ثابت الاتزان مقاربة للواحد الصحيح لذا فعند حالة الاتزان تكون كمية المواد المتفاعلة (غازي N_2 و H_2) وكمية المواد الناتجة (غاز NH_3) متقاربة في تراكيزها .

تمرين 2 – 9

من قيم ثوابت الاتزان K_c لكل من التفاعلات التالية تنبأ بحالة الاتزان لها .

(1)

$$2H_2O_{(g)} \rightleftharpoons 2H_{2(g)} + O_{2(g)} \qquad K_c = 1.1 \times 10^{-81}$$

(2)

$$2CO_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2COCl_{2(g)} \qquad K_c = 0.99$$

(3)

$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2HCl_{(g)} \qquad K_{eq} = 4.4 \times 10^{32}$$

2-8-2 العلاقة بين ثابت الاتزان وطريقة كتابة المعادلة

من الضروري ان نلاحظ في الحالات كافة أن علاقة ثابت الاتزان في تفاعل ما تتبع الصيغة التي تكتب بها المعادلة الكيميائية الموزونة وسندرج هنا ثلاث قواعد يمكن اتباعها .

القاعدة الاولى:

اذا عكس اتجاه تفاعل ما فإن ثابت الاتزان الجديد يساوي مقلوب ثابت الاتزان الاول .

فعلى سبيل المثال اذا كان لدينا التفاعل المتزن الاتي :

$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2HCl_{(g)}$$

فإن ثابت الاتزان لهذا التفاعل يعبر عنه كالاتي:

$$K_{c1} = \frac{[HCl]^2}{[H_2][Cl_2]}$$

وعند عكس هذا التفاعل:

$$2HCl_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + Cl_{2(g)}$$

فإن ثابت الاتزان لهذا التفاعل يعبر عنه كالاتي :

$$K_{c2} = \frac{[H_2][Cl_2]}{[HCl]^2}$$

من خلال التفاعلين سنجد ان العلاقة بين قيمتي ثابت الاتزان K_{c1} و K_{c2} تكون كالآتي :

$$K_{c2} = \frac{1}{K_{c1}}$$

القاعدة الثانية :

اذا ضربت معادلة تفاعل ما في معامل معين (رقم مثلاً) فان ثابت الاتزان الجديد يساوي قيمة ثابت الاتزان الاول مرفوع الى أس يساوي ذلك المعامل، وهذه القاعدة يمكن توضيحها بالمثال التالي، لنأخذ التفاعل المتزن السابق

$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2HCl_{(g)}$$

ويكون ثابت اتزانه :

$$K_{c1} = \frac{[HCl]^2}{[H_2][Cl_2]}$$

فاذا ضرب هذا التفاعل في العدد $\frac{1}{2}$ فتصبح المعادلة :

$$\frac{1}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}Cl_{2(g)} \rightleftharpoons HCl_{(g)}$$

وثابت اتزان المعادلة الاخيرة يعبر عنه :

$$K_{c2} = \frac{[HCl]}{[H_2]^{1/2}[Cl_2]^{1/2}}$$

وبالتمعن بقيم K_{c1} و K_{c2} نجد أن ثابت الاتزان الجديد K_{c_2} يساوي ثابت الاتزان الاول مرفوعاً للأس $\frac{1}{2}$ أي :

$$K_{c2} = (K_{c1})^{1/2} = \sqrt{K_{c1}}$$

القاعدة الثالثة :

اذا كان التفاعل ناتجاً من مجموع عدد من التفاعلات فان ثابت الاتزان للتفاعل الكلي يساوي حاصل ضرب ثوابت الاتزان لكل التفاعلات التي ينتج عن مجموعها . فمثلاً لنأخذ التفاعلين المتزنين الاتيين :

$$C_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} \qquad K_{c1} = \frac{[CO]}{[O_2]^{1/2}}$$

$$CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} \qquad K_{c2} = \frac{[CO_2]}{[CO][O_2]^{1/2}}$$

تمرين 2 – 10

للتفاعل $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ ثابت الاتزان K_p له = 0.39 بدرجة حرارة 227°C فما قيمة K_c للتفاعل $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ بدرجة الحرارة نفسها.

ج : 0.0625

تمرين 2 – 11

للتفاعل الغازي :

$$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$$

بدرجة حرارة معينة وجد ان خليط الاتزان يحتوي على 0.02 M من NH_3 و 0.1 M من N_2 وكذلك من H_2. ما ثابت الاتزان K_c للتفاعل .

$$NH_{3(g)} \rightleftharpoons \frac{3}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}N_{2(g)}$$

ج : 0.5

انتبه !

الكاربون مادة صلبة لذا لا يتضمنها ثابت الاتزان.

وبجمع التفاعلين نحصل على التفاعل الاتي :

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} \qquad K_{c3} = \frac{[CO_2]}{[O_2]}$$

لذا يكون ثابت الاتزان للتفاعل الثالث K_{c3} يساوي حاصل ضرب ثابتي الاتزان K_{c2} و K_{c1} اي : $K_{c3} = K_{c1} \times K_{c2}$

مثال 2 – 11

اذا كان ثابت الاتزان عند 100°C للتفاعل التالي يساوي 0.36

$$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$$

فما ثابت الاتزان للتفاعلات التالية عند درجة الحرارة نفسها :

$$2NO_{2(g)} \rightleftharpoons N_2O_{4(g)}$$

$$\frac{1}{2}N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons NO_{2(g)}$$

الحـــل :

ثابت الاتزان للمعادلة الاولى

$$K_{c1} = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 0.36$$

المعادلة $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$ هي عكس المعادلة الاولى وبالتالي فان K_{c2} يساوي مقلوب K_{c1} .

$$K_{c2} = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} = \frac{1}{0.36} = 2.8$$

المعادلة $NO_{2(g)} \rightleftharpoons \frac{1}{2}N_2O_{4(g)}$ هي نفس المعادلة الاولى الا انها مضروبة بالعدد $\frac{1}{2}$ لذلك فثابت الاتزان لها هو نفسه ثابت الاتزان للمعادلة الاولى مرفوع الى اس $\frac{1}{2}$ حسب القاعدة الثالثة

$$K_{c3} = \frac{[NO_2]}{[N_2O_4]^{1/2}} = \sqrt{0.36} = 0.6$$

تمرين 2 – 12

وضع مول واحد من بروميد الهيدروجين في وعاء مغلق حجمه لتر واحد وبدرجة حرارة معينة وصل التفاعل الغازي إلى حالة الاتزان، فوجد ان المتكون من غاز البروم 0.2 mole حسب التفاعل الآتي:

$$2HBr \rightleftharpoons H_2 + Br_2$$

فما عدد مولات غاز HBr في خليط الاتزان لإناء آخر حجمه 1.0 L الناتج من خلط غازي البروم والهيدروجين بكميات 2.0 mole لكل منها.

ج: 2.4 mole

تمرين 2 – 13

وجد ان ثابت الاتزان للضغوط الجزئية بدرجة حرارة 2000 K لكل من التفاعلات الاتية هي :

$$\frac{1}{2}Br_{2(g)} + \frac{1}{2}F_{2(g)} \rightleftharpoons BrF_{(g)} \qquad K_p = 150$$

$$\frac{1}{2}Br_{2(g)} + \frac{3}{2}F_{2(g)} \rightleftharpoons BrF_{3(g)} \qquad K_p = 2.5$$

احسب ثابت الاتزان K_c للتفاعل :

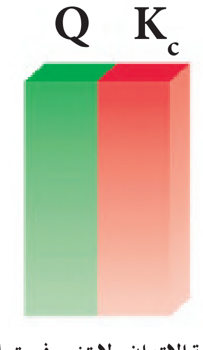
$$BrF_{3(g)} \rightleftharpoons BrF_{(g)} + F_{2(g)}$$



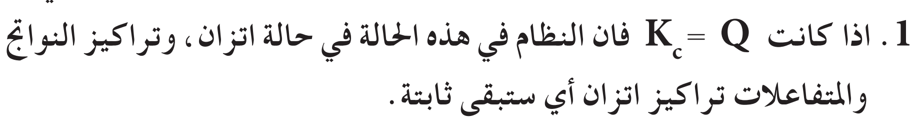
ج: 0.366

2 - 9 حاصل التفاعل Reaction Quotient

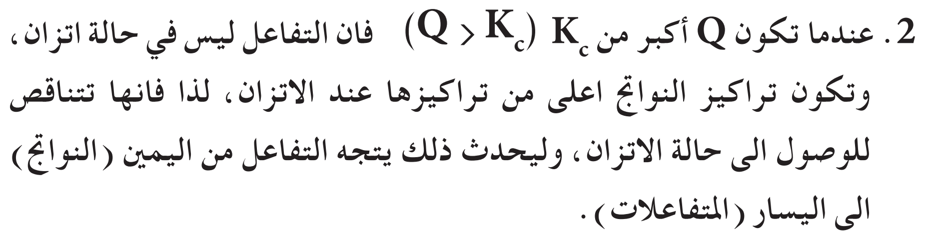
يمكن لنا في أي لحظة من التفاعل معرفة اتجاه التفاعل أو حالة الاتزان إذا أمكن لنا معرفة تراكيز المواد الناتجة والمتفاعلة في تلك اللحظة والتي من خلالها يمكن ان نجد قيمة تسمى بحاصل التفاعل يرمز له بالرمز (Q) (Q من Quotient وتعني حاصل القسمة) وهي قيمة افتراضية لثابت الاتزان تحسب في لحظة ما خلال التفاعل للتنبؤ بوصوله الى حالة الاتزان. يعبر عن Q بنفس العلاقة المستعملة للتعبير عن K_c والفرق الرئيسي بينهما هو ان التراكيز المستخدمة في علاقة Q هي ليست بالضرورة القيم عند وصول التفاعل الى حالة الاتزان. والعلاقة بين K_c و Q يمكن بوساطتها التنبؤ بحالة الاتزان أو اتجاه سير التفاعل وحسب الاتي:



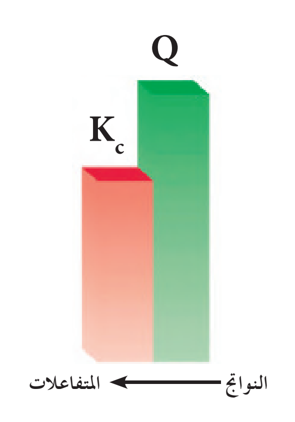
حالة الاتزان: لا تغير في تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة



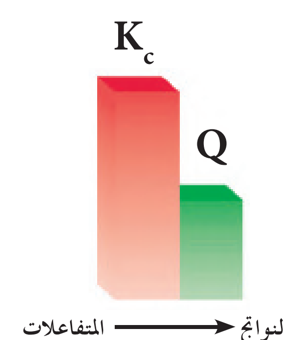
1. اذا كانت $Q = K_c$ فان النظام في هذه الحالة في حالة اتزان، وتراكيز النواتج والمتفاعلات تراكيز اتزان أي ستبقى ثابتة.



2. عندما تكون Q أكبر من K_c $(Q > K_c)$ فان التفاعل ليس في حالة اتزان، وتكون تراكيز النواتج اعلى من تراكيزها عند الاتزان، لذا فانها تتناقص للوصول الى حالة الاتزان، وليحدث ذلك يتجه التفاعل من اليمين (النواتج) الى اليسار (المتفاعلات).



3. عندما تكون Q اصغر من K_c $(Q < K_c)$ فان التفاعل ليس في حالة اتزان ايضاً، حيث تكون تراكيز النواتج اقل من تراكيزها عند حالة الاتزان، لذا تتزايد قيمتها للوصول الى حالة الاتزان، وليتم ذلك يتجه التفاعل من اليسار (المتفاعلات) الى اليمين (النواتج).



مثال 2 – 12

ثابت الاتزان للتفاعل $3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

عند 500°C هو 0.06 ادرس الحالات التالية وقرر اتجاه سير التفاعل (علماً بأن جميع التراكيز معبراً عنها بوحدة mole / L).

	$[NH_3]$	$[N_2]$	$[H_2]$
(1)	0.001	0.00001	0.002
(2)	0.0002	0.000015	0.354
(3)	0.0001	5.00	0.01

الحـــل:

نجد قيمة Q لكل حالة ونقارنها مع قيمة K_c للتنبؤ باتجاه سير التفاعل

(1) $$Q = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3[N_2]} = \frac{(0.001)^2}{(0.002)^3\ (0.00001)} = 12.5\times10^5$$

وحيث ان قيمة Q أكبر من قيمة K_c فإن التفاعل يسير بالاتجاه الخلفي، أي: إن النظام ينزاح نحو اليسار [باتجاه المتفاعلات] الى ان يصل التفاعل الى حالة اتزان جديدة.

تمرين 2 – 14

للتفاعل الغازي:

$$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$$

ثابت الاتزان K_c له يساوي 9.0 .

1) هل ان مزيج مكون من 2.0 mole من كل من الغازات NH_3, H_2, N_2 في وعاء مغلق حجمه 1.0 L يمثل حالة اتزان ولماذا؟

2) لو افترضنا ان المزيج غير متزن، ماحجم الإناء اللازم لجعله متزناً؟

ج: 6 L

$$Q = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3[N_2]} = \frac{(0.0002)^2}{(0.354)^3(0.000015)} = 0.06 \qquad (2)$$

قيمة Q تساوي قيمة K_c إذن التفاعل في حالة اتزان والتراكيز هي تراكيز اتزان ثابتة.

$$Q = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3[N_2]} = \frac{(0.0001)^2}{(0.01)^3(5.00)} = 0.002 \qquad (3)$$

قيمة Q أصغر من قيمة K_c إذن التفاعل غير متزن ويسير بالاتجاه الامامي. أي: ان النظام ينزاح نحو اليمين (باتجاه النواتج) الى ان يصل التفاعل الى حالة اتزان جديدة.

تمرين 2 - 15

في اناء حجمه 2 L سخن 1.4 mole من مزيج من الغازات HBr و H_2 و Br_2 الى درجة حرارة معينة حتى وصل التفاعل حالة الاتزان.

$$H_{2(g)} + Br_{2(g)} \rightleftharpoons 2HBr_{(g)}$$

فاذا علمت ان ثابت الاتزان لتكوين مول واحد من HBr من غازي H_2 و Br_2 بدلالة الضغوط الجزئية K_p يساوي 0.25 فما عدد مولات المواد الناتجة والمتبقية في الاناء عند الاتزان.

ج:

$[H_2] = [Br_2] = 1.866$ mole

$[HBr] = 0.468$ mole

2 - 10 العلاقة بين الطاقة الحرة ΔG وقيمة حاصل التفاعل Q

للتفاعل الاتي:

$$aA + bB \rightleftharpoons gG + hH$$

ترتبط الطاقة الحرة غير القياسية ΔG مع الطاقة الحرة القياسية ΔG° لهذا التفاعل العام بالعلاقة الآتية:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b} \qquad (1)$$

حيث R ثابت الغازات ويساوي بوحدات الطاقة $(R = 8.314\ J/K.mol)$ و T درجة الحرارة بوحدة الكلفن K. ومن تعريف حاصل القسمة يمكن كتابة المعادلة (1) على الصورة الاتية:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \qquad (2)$$

عند وصول التفاعل الى حالة الاتزان تكون قيمة الطاقة الحرة ΔG مساوية صفراً، أي: $\Delta G = 0$

وحاصل القسمة Q يساوي ثابت الاتزان K_{eq} (eq من equilibrium وتعني الاتزان). لذا تصبح المعادلة (2) على الصورة الاتية:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad , \quad \ln X = 2.303 \log X$$

وتصبح المعادلة

$$\Delta G^\circ = -2.303\ RT \log K_{eq}$$

وفي هذه المعادلة يستخدم K_p لتفاعلات الغازات عندما يُعبر عن كمياتها بدلالة ضغوطها الجزئية و K_c للتفاعلات في المحاليل عندما يُعبر عن كمياتها بدلالة تراكيزها المولارية.

تُعَدُّ هذه المعادلة من اهم المعادلات في الثرموداينمك لانها تمكننا من معرفة التغير في الطاقة الحرة القياسية ΔG° من معرفة قيمة ثابت الاتزان K_{eq} والعكس صحيح . ويمكن توضيح هذه العلاقة في الجدول (2 – 2) .

الجدول 2–2 العلاقة بين ΔG° و K_{eq} حسب المعادلة : $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$

K_{eq}	$\ln K_{eq}$	ΔG°	الملاحظات
1 <	موجبة	سالبة	يجري التفاعل تلقائياً من التفاعلات الى النواتج
1 =	0	0	التفاعل في حالة اتزان (النسبة ثابتة بين النواتج والمتفاعلات)
1 >	سالبة	موجبة	لا يجري التفاعل تلقائياً وانما يحدث التفاعل العكسي اي تتحول النواتج الى المتفاعلات تلقائياً

يلاحظ من الجدول (2 – 2) انه زادت قيمة K_{eq} ايجابياً (عددياً بالاتجاه الموجب) كلما كانت قيمة ΔG° ذات قيمة سالبة اعلى مايعني زيادة تلقائية التفاعل.

مثال 2 – 13

اذا علمت ان ΔG° للتفاعل التالي تساوي $\Delta G^\circ = -104 \text{ kJ/mol}$ عند درجة حرارة $25\,^\circ C$ وضغط 1 atm .

$$CCl_{4(l)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons HCl_{(g)} + CHCl_{3(l)}$$

احسب ثابت الاتزان K_{eq} عند الظروف نفسها .

الحـــل :

نحول درجة الحرارة من وحدة $^\circ C$ الى K .

$$T(K) = t(^\circ C) + 273 = 25 + 278 = 298 \text{ K}$$

$$R = 8.314 \text{ J/K.mol}$$

يجب ملاحظة توحيد وحدات R مع ΔG° بحيث إن كليهما يجب ان يعبر عنها بالجول (J) . وبما أن وحدة ΔG° بوحدة kJ فيجب تحويلها الى وحدة J

$$\Delta G^\circ \text{ (J/mol)} = \Delta G^\circ \text{ (kJ/mol)} \times \frac{1000 \text{ (J)}}{1 \text{ (kJ)}}$$

$$= -104 \text{ (kJ/mol)} \times \frac{1000 \text{ (J)}}{1 \text{ (kJ)}} = -104000 \text{ J/mol}$$

وباستخدام العلاقة :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

$$-104000 \text{ (J/mol)} = -8.314 \text{ (J/K.mol)}\ 298 \text{ (K)} \ \ln K_{eq}$$

وبحل المعادلة نجد ان قيمة K_{eq} تساوي : $K_{eq} = 1.7 \times 10^{18}$ وهذه القيمة كبيرة جداً ما يعني ان قيمة تراكيز المتفاعلات قليلة جداً والتفاعل شبه تام.

تمرين 2 – 16

احسب ثابت الاتزان K_p للتفاعل التالي عند درجة حرارة $25\,^\circ C$ وضغط 1 atm.

$$2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$$

اذا علمت ان الطاقة الحرة القياسية لتكوين الماء هي :

$$\Delta G_f^\circ (H_2O) = -237 \text{ kJ/mol}$$

وبين هل يحدث هذا التفاعل تلقائياً في درجة حرارة $25\,^\circ C$.

ج: 8×10^{-84} ، لا يحدث تلقائياً .

انتبه !

ملاحظة : ان الرمز (ln) يعني اللوغارتم الطبيعي للاساس (e) . ويمكن ايجاد قيمة K_{eq} بأخذ عكس قيمة (ln) باستخدام الحاسبة اليدوية وكما مرَ في الفصل التمهيدي .

2 - 11 قاعدة لو شاتليه Le Chatelier's Principle

يعبر عن تغير موضع الاتزان (**Equilibrium Postion**) بأنه مدى انحراف أو انزياح الاتزان الكيميائي ناحية تكوين المواد الناتجة أو المتفاعلة لتفاعل كيميائي متزن. ولدراسة تأثير العوامل الخارجية على موضع الاتزان وجد العالم الفرنسي لو شاتليه قاعدة تنص على أنه **(اذا اثر مؤثر خارجي، مثل تغير التركيز او الحجم او الضغط او درجة الحرارة على تفاعل ما في حالة اتزان، فان هذا التفاعل يتجه بالاتجاه الذي يقلل من تأثير ذلك المؤثر ليصل التفاعل الى حالة اتزان جديدة)** ويشبه هذا المبدأ قانون نيوتن في الانظمة الميكانيكية والذي ينص على أن **(لكل فعل رد فعل مساو له بالقيمة ومعاكس له في الاتجاه)** وتنحصر المؤثرات الخارجية التي تؤدي الى الاخلال بحالة الاتزان فيما ياتي :

2 - 11 - 1 تأثير التغير في تراكيز المواد المتفاعلة أو الناتجة على موضع الاتزان

في تفاعل هابر لانتاج الامونيا المتزن الآتي :

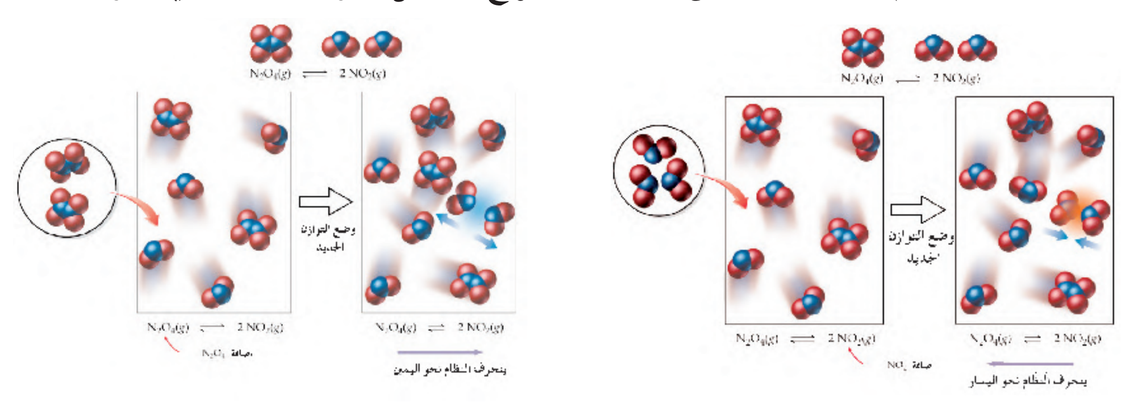
$$3H_{2(g)} + N_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$$

يمكن الاستناد إلى قاعدة لو شاتليه للتنبؤ بالتغير الذي يحدث في حالة الاتزان، إذا أضيف مزيد من مادة متفاعلة أو مادة ناتجة او سحب من أي منهما سوف يضطرب الاتزان ما يؤدي الى انزياح موضعه. فعند إضافة مزيد من الهيدروجين الى خليط الاتزان فإن موضع الاتزان سينزاح باتجاه التقليل من الكمية الزائدة من الهيدروجين المضاف وذلك باتجاه تكوين الأمونيا، أي ان سرعة التفاعل الامامي سوف تزداد مما يؤدي الى تكوين مزيداً من الامونيا، ويستمر ذلك لحين الوصول الى حالة اتزان جديدة. و تؤدي إضافة مزيد من النتروجين لتأثير متشابه. ولكن عند إضافة مزيد من الأمونيا الى خليط الاتزان سوف ينزاح التفاعل باتجاه التقليل من تأثير الكمية المضافة وذلك بتفككها الى H_2 و N_2 أي ان الاتزان ينزاح من اليمين إلى اليسار لتصل المواد مرة أخرى إلى حالة اتزان جديدة في موضع جديد. أما نقص أحد المواد وذلك بسحبها أو امتصاصها بإضافة أحد العوامل الممتصة فإن الاتزان ينزاح بالاتجاه الذي يعوض عن نقصها (اي ينزاح الى الجانب الذي تنقص فيه المادة) فعند سحب كمية من الأمونيا من المزيج المتزن ينزاح التفاعل من اليسار إلى اليمين أما عند سحب H_2 أو N_2 أو كليهما معاً فإن التفاعل سينزاح من اليمين إلى اليسار.

وتعتبر عملية نقص أو زيادة أحد التراكيز في التفاعلات المتزنة أحد الطرائق الصناعية أو المختبرية لزيادة المنتوج وذلك بإزاحة ذلك الناتج أو زيادة تراكيز المواد المتفاعلة بوسيلة ما. ففي طريقة هابر المذكورة اعلاه يتم سحب الامونيا المتكونة باستمرار لزيادة انتاج هذه المادة بشكل مستمر، بالاعتماد على قاعدة لوشاتليه.

ويمكن اختصار ما نوقش اعلاه لتفاعل متزن بالقول :

1) عند الإضافة للنواتج ينزاح التفاعل نحو المتفاعلات أي نحو اليسار.
2) عند الإضافة للمتفاعلات ينزاح التفاعل نحو النواتج أي نحو اليمين.
3) عند السحب من النواتج ينزاح التفاعل نحو النواتج أي نحو اليمين.
4) عند السحب من المتفاعلات ينزاح التفاعل نحو المتفاعلات أي نحو اليسار.



الشكل 2-6
تأثير اضافة احد المتفاعلات او النواتج على موضع الاتزان للتفاعل:
$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$$

ويوضح الشكل (2 - 6) تأثير اضافة احد المتفاعلات او النواتج على موضع الاتزان بالنسبة الى التفاعل :

$$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$$

2 - 11 - 2 تأثير الضغط أو حجم إناء التفاعل على موضع الاتزان

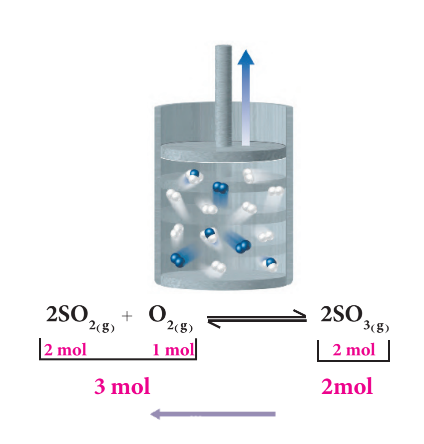
عندما يحدث التفاعل الكيميائي في نظام مغلق وعند درجة حرارة ثابتة مع عدم حدوث تغير في تراكيز المواد المتفاعلة أو الناتجة، فإن التغير بالضغط المسلط عليه أو التغير في حجم إناء التفاعل يؤدي بالتفاعل المتزن الى ان ينحرف باتجاه التقليل من تأثير هذا التغير وكما يأتي:

1) إذا كان النظام المتزن مصحوباً بنقص في الحجم.

للتفاعل الغازي الآتي:

$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3(g)}$$

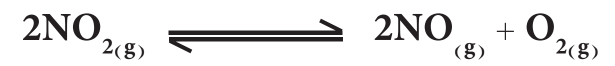
نلاحظ في التفاعل ان قيمة Δn_g تساوي (1−)، أي صاحب التفاعل نقص في الحجم الكلي (وهذا يحدث عندما حجم النواتج اقل من حجم المتفاعلات) فإن زيادة الضغط المؤثر (أو تقليل حجم إناء التفاعل) على مثل هذا النظام المتزن سيجعل النظام ينزاح في الاتجاه الذي ينتج فيه المزيد من المواد التي تشغل حجماً قليلاً، أي ان موضع الاتزان سوف ينزاح في اتجاه تكوين SO_3، كما ان نقصان الضغط (أو زيادة حجم إناء التفاعل) سيجعل النظام ينزاح في الاتجاه الذي ينتج فيه المزيد من المواد التي تشغل حجماً أكبر أي: ان SO_3 سوف يتحلل لينتج O_2 و SO_2 أي : النظام ينزاح باتجاه عدد المولات الأكبر.



الشكل 2-7
ينحرف التفاعل نحو اليسار بزيادة حجم إناء التفاعل ونقصان الضغط المسلط عليه.

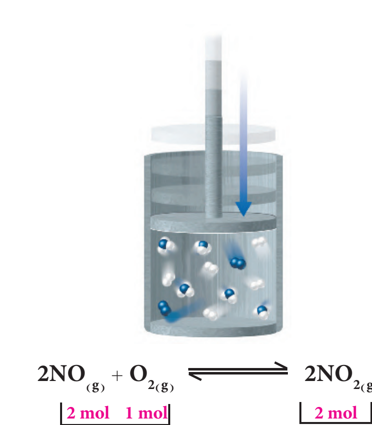
2) إذا كان النظام المتزن مصحوباً بزيادة في الحجم.

للتفاعل الآتي:



$$2NO_{2(g)} \rightleftharpoons 2NO_{(g)} + O_{2(g)}$$

نلاحظ في التفاعل ان قيمة Δn_g تساوي (1)
أي: التفاعل يصاحبه زيادة في الحجم الكلي (وهذا يحدث عندما يكون حجم النواتج اكبر من حجم المتفاعلات)، فعند زيادة الضغط المؤثر على مثل هذا النظام المتزن سيجعل النظام ينزاح باتجاه تكوين المواد التي تشغل حجماً أقل من غيره، وبالتالي ينزاح باتجاه تكوين NO_2 أي نحوعدد المولات الاقل. كذلك فإن نقصان الضغط المؤثر على مثل هذا النظام سيجعل التفاعل ينزاح باتجاه تكوين المواد التي تشغل حجماً أكبر من غيرها، وبالتالي ينزاح في اتجاه تكوين النواتج (O_2 و NO)
أي: نحوعدد المولات الاكبر.



الشكل 2-8
ينحرف التفاعل نحو اليمين بنقصان حجم إناء التفاعل وزيادة الضغط المسلط عليه.

3) إذا كان النظام المتزن غير مصحوب بتغير في الحجم.
للتفاعل الآتي:

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)}$$

نلاحظ في التفاعل ان قيمة Δn_g تساوي (0)، ففي مثل هذه الحالة يكون التفاعل غير مصحوب بتغير في الحجم. لايؤثر تغير الضغط او حجم الاناء على كميات المواد المختلفة الموجودة في خليط الاتزان وبالتالي يبقى موضع الاتزان ثابتاً دون تغير.
ويمكن اختصار ما أشير اليه في اعلاه بالقول الآتي:

التغير	انحراف الاتزان
زيادة الضغط	باتجاه الطرف ذي عدد المولات الغازية الاقل من غيرها.
نقصان الضغط	باتجاه الطرف ذي عدد المولات الغازية الاكثر من غيرها.
زيادة الحجم	باتجاه الطرف ذي عدد المولات الغازية الاكثر من غيرها.
نقصان الحجم	باتجاه الطرف ذي عدد المولات الغازية الاقل من غيرها.

2 - 11 - 3 تأثير درجة الحرارة

كما تمت الاشارة في فصل الثرموداينمك يمكن تقسيم التفاعلات الكيميائية من حيث انبعاث أو امتصاص الحرارة إلى قسمين هما:

1) تفاعلات طاقة النواتج فيها أكبر من طاقة المتفاعلات، وهي تفاعلات ماصّة للحرارة (Endothermic reaction) وقيمة التغير في الانثالبي تساوي قيمة موجبة ($\Delta H = +$).

2) تفاعلات طاقة المتفاعلات فيها أكبر من طاقة النواتج، وهي تفاعلات باعثة للحرارة (Exothermic reaction) وقيمة التغير في الانثالبي تساوي قيمة سالبة ($\Delta H = -$).

ويمكن التنبؤ بتأثير التغير في درجة الحرارة على تفاعل في حالة الاتزان كما يأتي:

أ) التفاعلات الماصة للحرارة

للتفاعل الآتي:

$$CaCO_{3(s)} + \text{طاقة} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

فعند كتابة الطاقة في طرف المتفاعلات فهذا يعني ان التفاعل ماص للحرارة (ΔH قيمة موجبة). عند زيادة درجة الحرارة لهذا النوع من التفاعلات فإن الاتزان سوف ينزاح باتجاه اليمين حيث تمتص كاربونات الكالسيوم جزءاً من هذه الحرارة لتكوين النواتج، اما عند تبريده فإن التفاعل سوف ينزاح باتجاه اليسار لتكوين $CaCO_3$ وانبعاث كمية حرارة تكافئ الحرارة التي خفض إليها التفاعل.

وفي التفاعل التالي الماص للحرارة

$$\underset{\text{عديم اللون}}{N_2O_{4(g)}} \rightleftharpoons \underset{\text{بني}}{2NO_{2(g)}}$$

ان زيادة درجة حرارة هذا التفاعل تؤدي الى انحراف التفاعل باتجاه تكوين غاز NO_2 البني اللون (الشكل 2-7 أ). بينما تبريد التفاعل يؤدي الى انحراف التفاعل باتجاه تكوين غاز N_2O_4 عديم اللون (الشكل 2-7 ب).

(أ)



(ب)

الشكل 2-9

(أ) تسخين يتكون NO_2

(ب) تبريد يتكون N_2O_4



ب) التفاعلات الباعثة للحرارة

للتفاعل الآتي:

$$2CO_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{2(g)} + \text{طاقة}$$

فعند كتابة الطاقة في طرف النواتج فهذا يعني ان التفاعل باعث للحرارة (ΔH قيمة سالبة). عند زيادة درجة الحرارة لهذا النوع من التفاعلات فإن الاتزان سوف ينزاح باتجاه اليسار ليتفكك جزء من غاز CO_2 بامتصاصه جزءاً من الزيادة في الحرارة، اما عند تبريد التفاعل فإن الاتزان ينزاح باتجاه اليمين لتكوين غاز CO_2 لبعث كمية من الحرارة تكافئ جزءاً من الحرارة التي خفض إليها التفاعل.

ويمكن تلخيص تأثير درجة الحرارة على حالة الاتزان الكيميائي وثابت الاتزان K_{eq} على النحو الآتي:

التغيير	تفاعل باعث للحرارة	تفاعل ماص للحرارة
زيادة درجة الحرارة	ينزاح نحو المتفاعلات (تقل قيمة K_{eq})	ينزاح نحو النواتج (تزداد قيمة K_{eq})
نقصان درجة الحرارة	ينزاح نحو النواتج (تزداد قيمة K_{eq})	ينزاح نحو المتفاعلات (تقل قيمة K_{eq})

تأثير إضافة العامل المساعد

عند إضافة العامل المساعد إلى تفاعل انعكاسي بكميات قليلة نسبياً، فإن ذلك يؤدي إلى تغير في السرعة التي يصل بها التفاعل إلى حالة الاتزان. فعند إضافة العامل المساعد إلى تفاعل متزن، فإن ذلك لايؤثر على تراكيز المواد في نظام التفاعل، لأن العامل المساعد يؤثر فقط على طاقة التنشيط، ما يؤثر فقط على السرعة التي يصل بها التفاعل إلى حالة الاتزان، حيث يزيد معدل سرعتي التفاعل الامامي R_f والخلفي R_b بالدرجة نفسها فيتم الوصول الى حالة الاتزان بسرعة عالية في وجود العامل المساعد منها في عدم وجوده. لذا لا تؤثر اضافة العامل المساعد على موضع الاتزان وانما يسارع للوصول الى هذه الحالة.

هل تعلم

ان العامل المساعد هي مادة لا تشترك في التفاعل الكيميائي بل تساعد فقط على زيادة سرعته.

2 - 12 العوامل المؤثرة على قيمة ثابت الاتزان

عند ثبوت درجة الحرارة فان التغير في تراكيز المواد المتفاعلة او الناتجة او عند التغير في الضغط او الحجم على التفاعلات المتزنة يغير في موضع الاتزان ولكن قيمة النسبة بين تراكيز النواتج والمتفاعلات عند الاتزان تبقى ثابتة، اي: ان هذه العوامل لا تغير من قيمة ثابت الاتزان. وعليه لا تتغير قيمة ثابت الاتزان الكيميائي K_{eq} الا بتغير درجة الحرارة فقط.

مثال 2 – 14

للتفاعل المتزن الاتي:

$$2Hg_{(l)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2HgO_{(s)}$$

ΔH للتفاعل تساوي $-181\ kJ$ عند درجة حرارة $298K$ و K_p للتفاعل تساوي 3.2×10^{20} . بين هل قيمة K_p عند $500K$ اكبر ام اقل من قيمتها عند $298K$ للتفاعل نفسه.

الحـل:

ان التفاعل باعث للحرارة فعند زيادة درجة الحرارة المؤثرة على التفاعل يتجه نحو اليسار وذلك للتخلص من الفائض في درجة الحرارة وبالتالي تقل تراكيز النواتج عند الاتزان وتزداد تراكيز المتفاعلات وبالتالي تقل قيمة K_p لهذا التفاعل بدرجة حرارة $500K$.

تمرين 2 – 17

للتفاعل المتزن الاتي:

$$2BrF_{5(g)} \rightleftharpoons Br_{2(g)} + 5F_{2(g)}$$

ΔH للتفاعل تساوي $858\ kJ$ عند درجة حرارة $1000K$ و K_p للتفاعل تساوي 7.4×10^{-16} . بين هل قيمة K_p عند $1500K$ للتفاعل اكبر ام اقل من قيمتها عند $1000K$ للتفاعل نفسه.

مثال 2 – 15

ما تأثير كل من العوامل التالية على حالة الاتزان وثابت الاتزان للتفاعل المتزن الآتي :

$$N_2F_{4(g)} \rightleftharpoons 2NF_{2(g)} \quad \Delta H = 38.5\ kJ/mol$$

1) تسخين خليط الاتزان في إناء مغلق .

2) سحب N_2F_4 من خليط الاتزان عند ثبوت درجة الحرارة والحجم .

3) خفض الضغط على خليط متزن بدرجة حرارة ثابتة .

4) إضافة العامل المساعد إلى خليط الاتزان .

الحـــل :

1) تشير قيمة ΔH الى ان التفاعل ماص للحرارة ؛ لذلك عند تسخين التفاعل سيحاول التخلص من الحرارة الفائضة بالانزياح نحو اليمين أي باتجاه امتصاص الحرارة .

اما ما يخص قيمة ثابت الاتزان سوف يزداد ، السبب ان تركيز NF_2 يزداد بينما يقل تركيز N_2F_4 ، لأن K_{eq} يتناسب طردياً مع تراكيز النواتج وعكسياً مع تراكيز المتفاعلات وعندما يصبح التفاعل باتجاه النواتج فإن قسماً من المتفاعلات سوف تتحول إلى نواتج ، أي ان تركيز المتفاعلات سوف يقل ويزداد تركيز النواتج لذلك يزداد ثابت الاتزان . بصورة عامة يتبين ان ثابت الاتزان هو كمية ثابتة عند ثبوت درجة الحرارة للتفاعل ولكن عند تغيرها تتغير قيمته ؛ إذ يزداد إذا انزاح التفاعل باتجاه اليمين ويقل إذا انزاح التفاعل باتجاه اليسار .

2) عند سحب N_2F_4 سوف يقل تركيزه في خليط التوازن لذلك سوف يحاول النظام التعويض عن جزء من النقص الذي حصل في تركيز N_2F_4 وذلك بانزياح التفاعل نحو اليسار إي : قسم من NF_2 سوف يتحول إلى N_2F_4 . هنا ثابت الاتزان لايتأثر بهذا السحب .

3) عند خفض الضغط على الخليط المتزن فإن النظام سوف ينزاح باتجاه عدد المولات الأكبر ومن معادله التفاعل نلاحظ ان قيمة Δn_g تساوي (1) ، لذلك ينزاح التفاعل نحو اليمين ، ثابت الاتزان في هذه الحالة لايتأثر بالضغط المسلط أو بحجم إناء التفاعل .

4) العامل المساعد يخفض طاقة التنشيط ، أي إنه يزيد من السرعة التي يصل بها التفاعل إلى حالة الاتزان ، لذا لايؤثر العامل المساعد على حالة الاتزان (موضع الاتزان) ولا على قيمة ثابت الاتزان .

تمرين 2 – 18

للتفاعل المتزن الاتي :

$$3O_{2(g)} \rightleftharpoons 2O_{3(g)}$$
$$\Delta H = 284\ kJ/mol$$

ماتأثير كل من العوامل الآتية على حالة الاتزان وثابت الاتزان ؟

1) زيادة الضغط على التفاعل وذلك بإنقاص حجم الإناء .

2) إضافة مزيد من O_2 إلى النظام .

3) خفض درجة الحرارة .

4) إضافة عامل مساعد .

تمرين 2 – 19

يصل مزيج الغازات C_2H_4 و H_2 و C_2H_6 الموضوعة في وعاء مغلق عند $25°C$ الى حالة الاتزان كما في التفاعل الاتي :

$$C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons C_2H_{6(g)} + 137\ kJ/mol$$

صف عدد من الاجراءات التي تؤدي الى رفع كمية C_2H_6 الناتجة من هذا التفاعل .

المعادلات الرئيسة

قانون فعل الكتلة — رقم الصفحة 71

$$K_c = \frac{[G]^g [H]^h}{[A]^a [B]^b}$$

العلاقة بين K_p و K_c — رقم الصفحة 79

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g}$$

التغير في عدد مولات المواد الغازية في التفاعل — رقم الصفحة 79

$$\Delta n_g = \sum n_g \text{(Products)} - \sum n_g \text{(Reactants)}$$

العلاقة بين التغير في الطاقة الحرة والطاقة الحرة القياسية وحاصل قسمة التفاعل — رقم الصفحة 85

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

العلاقة بين التغير في الطاقة الحرة القياسية وثابت الاتزان — رقم الصفحة 85

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_{eq}$$

المفاهيم الاساسية

الاتزان الكيميائي Chemical Equilibrium

حالة اتزان ديناميكي (حركي) وليست حالة اتزان استاتيكي (ساكن) تصل اليها اغلب التفاعلات الانعكاسية عندما تصبح معدل سرعة التفاعل بكلا الاتجاهين متساوية، فتكون تراكيز المواد الناتجة والمتفاعلة عندها ثابتة دون تغير، مالم يحدث أي تغيير على الظروف التي يتم عندها التفاعل، لذا يبدو التفاعل في تلك الحالة قد توقف.

التفاعلات غير الانعكاسية Irreversible Reactions

التفاعلات الكيميائية التي يتم فيها عند ظروف معينة من استهلاك تام لأحد او جميع المواد المتفاعلة، ولايكون للمواد الناتجة عند ظروف التفاعل نفسها القدرة على أن تتفاعل لتكوين المواد التي تكونت منها.

التفاعلات الانعكاسية Reversible Reactions

التفاعلات الكيميائية التي يتم فيها تحول المواد المتفاعلة الى نواتج في بداية التفاعل، ويكون للمواد الناتجة المقدرة على ان تتفاعل مع بعضها لتكوين المواد التي تكونت منها مرة اخرى.

التفاعلات الانعكاسية المتجانسة Reversible homogenous reactions

التفاعلات التي تكون فيها المواد المتفاعلة والناتجة جميعها في طور واحد.

التفاعلات الانعكاسية غير المتجانسة Reversible Heterogenous reactions

التفاعلات التي تكون فيها المواد المتفاعلة والناتجة في اكثر من طور واحد.

قانون فعل الكتلة Law of Mass Action

عند ثبوت درجة الحرارة فأن سرعة التفاعل الكيميائي تتناسب طردياً مع التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة كلاً منها مرفوع الى اس يمثل عدد المولات الموضوع امام كل مادة في المعادلة الكيميائية الموزونة.

ثابت الاتزان K_c Equilibrium Constant

حاصل ضرب التراكيز المولارية للمواد الناتجة عند حالة الاتزان مقسوماً على حاصل ضرب التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة عند الاتزان كلاً منها مرفوع لأُس عدد مولاتها في معادلة التفاعل الموزونة.

ثابت الاتزان K_p Equilibrium Constant

حاصل ضرب الضغوط الجزئية للمواد الناتجة عند الاتزان مقسوماً على حاصل ضرب الضغوط الجزئية للمواد المتفاعلة عند الاتزان كلاً منها مرفوع الى أُس عدد مولاتها في معادلة التفاعل الموزونة.

حاصل التفاعل Reaction Quetient

قيمة افتراضية لثابت الاتزان تحسب في لحظة ما خلال التفاعل للتنبؤ بوصوله الى حالة الاتزان ويعبر عن حاصل التفاعل بنفس العلاقة المستعملة للتعبير عن ثابت الاتزان ولكن لحاصل التفاعل لاتكون التراكيز المستخدمة بالضرورة هي قيم التراكيز عند حالة الاتزان.

قاعدة لوشاتلية Le Chatelier's Principle

اذا أثر مؤثر خارجي مثل تغير التركيز أو الحجم أو الضغط أو درجة الحرارة على تفاعل ما في حالة اتزان فإن هذا التفاعل يتجه بأتجاه الذي يقلل من تأثير ذلك المؤثر ليصل التفاعل الى حالة اتزان جديدة.

ملاحظة : استفد من العلاقة الاتية في حل المسائل ($\ln x = 2.303 \log x$)

1-2 املأ الفراغات في الجمل التالية بما يناسبها :

1 - في التفاعل المتزن الاتي :

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)} + 92\ kJ$$

فأن خفض درجة الحرارة يؤدي الى زيادة تراكيز المواد ______ .

2 - اذا كانت قيمة ثابت الاتزان K_c لنظام متزن عند $500°C$ تساوي 2×10^{-15} وقيمته عند $200°C$ تساوي 4×10^{-12} فإن ذلك يدل على ان التفاعل ______ للحرارة.

3 - في التفاعل المتزن الاتي :

$$CO_{(g)} + 2H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(g)} + 127\ kJ$$

عندما يضاف الهيدروجين الى هذا النظام المتزن فإن حرارة التفاعل ______ .

4 - في التفاعلات الانعكاسية الباعثة للحرارة يزاح موضع الاتزان نحو تكوين المواد المتفاعلة في التفاعل عند ______ درجة الحرارة.

5 - في التفاعل المتزن :

$$CO_{2(g)} + C_{(s)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)}$$

فإن ______ الضغط يزيد من استهلاك غاز CO_2 .

6 - في التفاعل المتزن :

$$N_{2(g)} + O_{2(g)} + 180\ kJ \rightleftharpoons 2NO_{(g)}$$

فإن رفع درجة الحرارة لإناء التفاعل يعمل على ______ قيمة K_c للتفاعل.

7- التغير بـ ______ لايؤثر على حالة الاتزان للتفاعل المتزن الأتي :

$$N_{2(g)} + O_{2(g)} + 180\ kJ \rightleftharpoons 2NO_{(g)}$$

8 - للتفاعل المتزن :

$$Cl_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons 2HCl_{(g)} + \text{طاقة}$$

يمكن زيادة تركيز HCl الناتج عند ______ الحرارة للتفاعل.

9 - في التفاعل المتزن : $2NO_{2(g)} \rightleftharpoons N_2O_{4(g)}$ وبدرجة حرارة معينة اذا كانت قيمة K_p للتفاعل = 3 والضغط الجزئي لغاز NO_2 يساوي 3 atm فإن الضغط الجزئي لغاز N_2O_4 يساوي ______

10 - في التفاعل المتزن الاتي :

$$4NH_{3(g)} + 3O_{2(g)} \rightleftharpoons 2N_{2(g)} + 6H_2O_{(l)}$$

بدرجة حرارة معينة وجد K_c للتفاعل $= 1 \times 10^{28}$ فهذا يدل على أن موضع الاتزان يقع في اتجاه تكوين ______ .

11 - عندما تكون K_p أصغر من K_c فإن مجموع عدد مولات المواد المتفاعلة ______ من مجموع عدد مولات المواد الناتجة.

12 – اذا كان حاصل التفاعل عند نقطة معينة من التفاعل أصغر من ثابت الاتزان K_c للتفاعل فأن التفاعل يتجه نحو المواد ________ .

13 – عند زيادة الضغط الكلي على حالة اتزان لتفاعل فيه عدد المولات للغازات المتفاعلة اصغر من عدد مولات الغازات الناتجة فإن موضع الاتزان ينحرف باتجاه ________ .

14 – العلاقة بين ثابت الاتزان K_c وتراكيز النواتج علاقة ________ .

15 – عند تقليل الضغط في خليط متزن ($\Delta n_g = -1$) فالتفاعل ينزاح نحو ______ وثابت الاتزان K_c ______ .

16 – تفاعل متزن ثابت اتزانه $K_c = 4$ فعند سحب النواتج من خليط الاتزان فأن ثابت الاتزان ________ .

17 – عندما $\Delta n_g =$ ________ لايكون للضغط المسلط على التفاعل الغازي تأثير في حالة الاتزان .

18 – يترجح التفاعل ________ لتفاعل متزن ماص للحرارة عند تبريد اناء التفاعل .

19 – في التفاعلات الماصة للحرارة والتي هي في حالة اتزان ديناميكي تزداد تراكيز المواد الناتجة عند ______ درجة الحرارة .

20 – في تفاعل متزن وجد ان $K_c = \dfrac{K_P}{RT}$ ما يدل على ان مجموع مولات المواد الغازية الناتجة في هذا التفاعل ______ من مجموع مولات المواد الغازية المتفاعلة .

2–2 اختر الجواب الصحيح :

1 – ثابت الاتزان K_c للتفاعل المتزن : $2SO_{3(g)} \rightleftharpoons 2SO_{2(g)} + O_{2(g)}$ عند درجة حرارة 727°C تبلغ 4.17×10^{-2} . فإن اتجاه التفاعل عند خلط 0.4 M من SO_3 و 0.1 M مـــ ــن O_2 و 0.02 M من SO_2 تكون :

أ– بأتجاه المواد المتفاعلة .

ب– بأتجاه المواد الناتجة .

جـ– التفاعل في حالة اتزان ديناميكي .

د– كل الاجابات السابقة خاطئة .

2 – التفاعل المتزن : $CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons CaCO_{3(s)}$ يتم في وعاء مغلق فأن كمية $CaCO_3$ تزداد عندما :

أ– تزال كمية من غاز CO_2 من التفاعل عند الاتزان .

ب– يزداد الضغط الكلي .

جـ– تضاف كمية من CaO الى خليط الاتزان .

د– كل الاجابات السابقة خاطئة .

3 – التفاعل المتزن : $2IF_{(g)} \rightleftharpoons I_{2(g)} + F_{2(g)}$ ثابت الاتزان K_c يساوي 1×10^6 بدرجة حرارة 200K فاذا كان الضغط الجزئي عند الاتزان 0.2 atm لغاز IF و 4×10^{-3} atm لغاز F_2 فأن الضغط الجزئي لغاز I_2 يساوي :

أ– 5×10^4 atm

ب– 1×10^{-5} atm

جـ– 1×10^5 atm

د– كل الاجابات السابقة خاطئة .

4 – اذا كانت قيمة K_c للتفاعل: $LiI_{(g)} \rightleftharpoons Li_{(g)} + \frac{1}{2}I_{2(g)}$ عند 300K تساوي 640.3 فإن قيمة K_c للتفاعل: $2Li_{(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2LiI_{(g)}$ عند درجة الحرارة نفسها تساوي.

أ- 25.3

ب- 41×10^4

جـ- 15.6×10^5

د- كل الاجابات السابقة خاطئة.

5 – عند مزج محلول K_2CrO_4 مع محلول HCl فإنه يصل الى حالة الاتزان حسب المعادلة الايونية الاتية:

$$2CrO_4{}^{2-}{}_{(aq)} + 2H^+{}_{(aq)} \rightleftharpoons Cr_2O_7{}^{2-}{}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

اصفر   برتقالي

فإذا اردنا ان نجعل اللون البرتقالي هو السائد في الاناء فأننا نقوم بالآتي:

أ- نضيف مزيد من الماء

ب- نضيف مزيد من HCl

جـ- نضيف مزيد من $K_2Cr_2O_7$

د- كل الاجابات السابقة خاطئة.

6 – عند اضافة محلول NaOH الى المزيج في السؤال السابق فأننا نتوقع أن يحدث.

أ- زيادة بتركيز $Cr_2O_7{}^{2-}$.

ب- زيادة بتركيز H_2O .

جـ- نقص بتركيز $Cr_2O_7{}^{2-}$.

د- كل الاجابات السابقة خاطئة.

7 – للتفاعل المتزن: $2NH_{3(g)} + 92kJ \rightleftharpoons N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$ قيمة K_p للتفاعل عند 25°C تساوي 5.5×10^{-5} لذا فإن قيمة K_c للتفاعل تساوي

أ- 22513.3

ب- 9×10^4

جـ- 0.03

د- كل الاجابات السابقة خاطئة.

8 – للتفاعل المتزن: $2Br_{(g)} \rightleftharpoons Br_{2(g)}$ قيمة K_p عند الاتزان 2558.4 بدرجة حرارة 4000K وقيمة K_f للتفاعل بدلالة التراكيز المولارية تساوي 1.56 فإن قيمة K_b تساوي:

أ- 0.2

ب- 20

جـ- 7.8

د- كل الاجابات السابقة خاطئة.

9 – للتفاعل المتزن: $2HI_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + I_{2(g)}$ ثابت الاتزان $K_p = 2$ فإن التفاعل يتجه نحو النواتج عندما تكون التراكيز للمواد الناتجة والمتفاعلة (بوحدات mole / L) هي الآتي:

أ - تركيز HI يساوي 0.1 و تركيز I_2 يساوي 0.05 و تركيز H_2 يساوي 0.05

ب - تركيز HI يساوي 0.4 و تركيز I_2 يساوي 0.1 و تركيز H_2 يساوي 0.2

ج - تركيز HI يساوي 0.001 و تركيز I_2 يساوي 0.0002 و تركيز H_2 يساوي 0.0025

د - كل الاجابات السابقة خاطئة.

3-2 علل مايأتي:

1 - زيادة حجم اناء التفاعل لتفاعل غازي $(\sum n_g \text{ (Reactants)} < \sum n_g \text{ (Products)})$ يؤدي الى خفض المنتوج.

2 - في التفاعل الافتراضي المتزن: طاقة + $B_{(g)} \rightleftharpoons A_{(g)}$ لاتتغير حرارة اناء التفاعل عند زيادة الضغط الكلي.

3 - قيمة ثابت الاتزان للتفاعلات غير الانعكاسية تكون كبيرة جداً.

4 - ترتفع درجة حرارة تفاعل ماص للحرارة عندما $K_c = 0.3$ و $Q = 1$.

5 - يُعَدُّ التفاعل باعثاً للحرارة اذا أنخفضت قيمة K_c للتفاعل عند زيادة درجة حرارة التفاعل.

6 - قيمة K_c تزداد عند رفع درجة حرارة التفاعل في حالة التفاعلات الماصة للحرارة.

7 - زيادة الضغط على خليط متوازن $(\Delta n_g = +1)$ فإن الاتزان ينزاح بأتجاه المتفاعلات.

8 - تتوقف بعض التفاعلات تماماً بينما تظهر تفاعلات اخرى وكأنها متوقفة.

9 - في التفاعل المتزن الاتي: $Cl_{2(g)} + SO_{2(g)} \rightleftharpoons$ طاقة + $SO_2Cl_{2(g)}$

ترتفع حرارة التفاعل عند اضافة SO_2 الى خليط الاتزان.

4-2 عرف مايأتي: 1 - قانون فعل الكتلة 2 - حالة الاتزان الكيميائي 3 - قاعدة لو شاتليه

5-2 للتفاعل المتزن الغازي الباعث للحرارة $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ كيف تتغير حالة الاتزان ولماذا؟

1) عند زيادة الضغط المسلط على التفاعل المتزن.

2) رفع درجة حرارة اناء التفاعل.

3) سحب غاز N_2O_4 المتكون عند الاتزان.

6-2 التفاعل الغازي المتزن الاتي: $Cl_{2(g)} + PCl_{3(g)} \rightleftharpoons PCl_{5\,(g)}$ انثالبي التفاعل تساوي 92.5 kJ / mole ماتأثير كل من العوامل التالية على حالة الاتزان وثابت الاتزان:

1 - خفض درجة الحرارة.

2 - اضافة زيادة من Cl_2 الى خليط الاتزان.

3 - سحب PCl_3 من خليط الاتزان.

4 - زيادة الضغط على خليط الاتزان.

5 - اضافة عامل مساعد.

7-2 التفاعل المتزن الاتي: $2SO_{3(g)} \rightleftharpoons 2SO_{2(g)} + O_{2(g)}$ انثالبي التفاعل تساوي $-198.2\ kJ$. ماذا يحدث لتراكيز SO_2 و O_2 و SO_3 عند الاتزان بعد.

1 – زيادة درجة حرارة التفاعل.
2 – تقليل الضغط المسلط على التفاعل.
3 – زيادة تركيز SO_2 في خليط الاتزان.
4 – اضافة عامل مساعد.

8-2 هل يؤدي دائماً رفع درجة حرارة اي تفاعل في حالة اتزان الى زيادة في تراكيز النواتج؟ اذا كانت اجابتك بالنفي فما التفاعلات التي تؤدي او لاتؤدي الى زيادة النواتج؟ بيّن ذلك مع ذكر أمثلة.

9-2 للتفاعل المتزن الغازي الباعث للحرارة $2PbO_{(s)} + 2SO_{2(g)} \rightleftharpoons 2PbS_{(s)} + 3O_{2(g)}$ وضح تأثير كل من العوامل الاتية على حالة الاتزان وقيمة ثابت الاتزان.

1) خفض الضغط المسلط على التفاعل.
2) تبريد اناء التفاعل.

10-2 التفاعل الاتي الماص للحرارة يجري في اناء مغلق
$CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons CaCO_{3(s)}$ ماذا يحدث للتفاعل المتزن عند الآتي:

1 – تقليل حجم الاناء
2 – اضافة مزيد من CaO لخليط الاتزان.
3 – سحب جزء من $CaCO_3$ من خليط الاتزان.
4 – اضافة مزيد من CO_2 الى خليط الاتزان.
5 – زيادة درجة الحرارة.

11-2 عند تسخين غاز $NOCl$ النقي الى درجة $240°C$ في اناء مغلق حجمه لتر يتحلل حسب المعادلة:
$Cl_{2(g)} + 2NO_{(g)} \rightleftharpoons 2NOCl_{(g)}$ وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد ان الضغط الكلي لمزيج الاتزان يساوي $1atm$ والضغط الجزئي لغاز $NOCl$ يساوي $0.64\ atm$ أحسب:

1 – الضغوط الجزئية لكل من غازي Cl_2 و NO عند الاتزان.
2 – ثابت الاتزان K_c للتفاعل عند نفس درجة الحرارة.

ج: 1- $0.12\ atm$; $0.24\ atm$ 2- 4×10^{-4}

12-2 التفاعل التالي يجري بدون عامل مساعد: $2NO_{2(g)} \rightleftharpoons N_2O_{4(g)}$ وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد ان الضغوط الجزئية $P_{NO_2} = 1.56\ atm$ و $P_{N_2O_4} = 0.377\ atm$ عند درجة حرارة $100°C$ أحسب:

1 – K_p و K_c للتفاعل 2 – ماذا يحدث للضغوط الجزئية للغازات في خليط الاتزان بعد اضافة العامل المساعد.

ج: 1- 6.46 ; 0.21

13-2 للتفاعل الانعكاسي: $A_{(g)} \rightleftharpoons 2B_{(g)}$

من خلال جدول تراكيز الأتزان التالي. احسب K_p و K_c للتفاعل بدرجات الحرارة المختلفة ثم بين هل التفاعل ماص ام باعث للحرارة

	$A / (mole / L)$	$B / (mole / L)$	درجة الحرارة / °C
1	0.0125	0.843	200
2	0.171	0.764	300
3	0.250	0.724	400

14-2 يتزن التفاعل الاتي $2NH_{3(g)} \rightleftharpoons N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$ عند درجة 377°C وقيمة ثابت الاتزان K_c تساوي 1.96 . أحسب قيم ثوابت الاتزان للتفاعلات التالية وبنفس درجة الحرارة.

أ- $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$

ب - $NH_{3(g)} \rightleftharpoons \frac{1}{2}N_{2(g)} + \frac{3}{2}H_{2(g)}$

جـ- $\frac{1}{2}N_{2(g)} + \frac{3}{2}H_{2(g)} \rightleftharpoons NH_{3(g)}$

ج: أ- 0.51 ، ب- 1.4 ، جـ- 0.7

15-2 ثابت الاتزان K_c يساوي 4.2×10^{-7} للتفاعل المتزن:

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

و K_c يساوي 4.7×10^{-9} للتفاعل $CO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightleftharpoons CaCO_{3(s)}$

و K_c يساوي 4.8×10^{-11} للتفاعل $H^+ + CO_3^{2-} \rightleftharpoons HCO_3^-$

فما ثابت الاتزان K_c للتفاعل المتزن:

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \rightleftharpoons CO_2 + CaCO_{3(s)} + H_2O$$

ج: 4.1×10^{-5}

16-2 في التفاعل الافتراضي الغازي $3C \rightleftharpoons 2A + B$ وفي اناء حجمه لتر واحد وضع 3mole من B مع مولات مختلفة من A , C وعند وصول التفاعل حالة الاتزان وجد ان اناء التفاعل يحتوي على 6mole من C وكذلك 6mole من A . ما عدد مولات كل من A , C قبل بدء التفاعل علماً بإن K_c للتفاعل = 1.5

ج: A = 4mole , C = 9mole

17-2 ثابت الاتزان K_c يساوي 19.9 بدرجة حرارة 2500K للتفاعل الانعكاسي:

$$Cl_{2(g)} + F_{2(g)} \rightleftharpoons 2ClF_{(g)}$$

ماذا يحدث للوصول لحالة الاتزان اذا كانت تراكيز الخليط $[Cl_2] = 0.2\ M$ و $[F_2] = 1\ M$ و $[ClF] = 1.2\ M$.

2-18 للتفاعل الانعكاسي: $A_{2(g)} \rightleftharpoons 2A_{(g)}$ وجد انه عند وضع مول من A_2 في اناء التفاعل حجمه لتر واحد عند (STP) يصل التفاعل حالة الاتزان فوجد انه يتحلل %1 من A_2 . ماقيمة K_c للتفاعل؟ وما تركيز A الذي يكون في حالة اتزان مع 0.01 M من A_2 وعند ظروف التفاعل نفسها؟

ج: 4×10^{-4} ; 0.002 M

2-19 للتفاعل الانعكاسي الاتي: $3A_{(g)} \rightleftharpoons aB_{(g)}$ وجد ان ثابت الاتزان K_c يساوي 147.6 وبدلالة K_p يساوي 6 بدرجة حرارة 27°C جد قيمة a في المعادلة.

ج: 2

2-20 للتفاعل الانعكاسي: $NiO_{(s)} + CO_{(g)} \rightleftharpoons Ni_{(s)} + CO_{2(g)}$

بدرجة حرارة 727°C وصل التفاعل حالة الاتزان فوجد ان ضغط غاز CO في الفرن يساوي 304 Torr والضغط الكلي يساوي 1atm ما ثابت الاتزان K_c للتفاعل. (معلومة: 1 atm = 760 Torr).

ج: 1.5

2-21 في التفاعل الانعكاسي الغازي: $PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons PCl_{5(g)}$

وجد أنه ضغط PCl_3 الجزئي في الاناء المغلق ضعف ضغط Cl_2 الجزئي وعند وصول التفاعل الى موضع الاتزان بدرجة حرارة معينة وجد ان ضغط Cl_2 يساوي 1atm فاذا علمت ان K_p للتفاعل يساوي 1 / 6 فما ضغطا غازي Cl_2 و PCl_3 في بداية التفاعل.

ج: 1.4 atm ; 2.8 atm

2-22 للتفاعل الغازي الباعث للحرارة $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$ وفي اناء تفاعل حجمه لتر واحد وضعت مولات متساوية من H_2 و I_2 وضعفها من HI ، فوجد ان حرارة الاناء ارتفعت لحين استتباب حالة الاتزان ووجد ان الاناء يحتوي على 1 mole من HI و 2 mole من I_2 و 2 mole من H_2 احسب:

1 - تراكيز مكونات مزيج التفاعل قبل بدء التفاعل.

2 - K_c للتفاعل

ج: 1 - [HI] = 2.5 mol / L ، [H_2] = [I_2] = 1.25 mol / L ; 2 - 4

2-23 صنف اربع اجراءات تؤدي لرفع المنتوج للتفاعل الغازي المتزن الباعث للحرارة:

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$$

2-24 للتفاعل الانعكاسي: $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}$ وفي اناء حجمه لتر واحد تم خلط مولات متساوية من CO_2 و H_2 وبدرجة حرارة 2000K وصل التفاعل حالة الاتزان فوجد ان عدد المولات الكلية لخليط الغازات عند الاتزان تساوي 3 mole . ما تراكيز خليط الاتزان علماً بان ثابت الاتزان K_c يساوي 4 ؟

ج: [CO_2] = [H_2] = 0.5 mol / L ; [CO] = [H_2O] = 1 mol / L

2-25 للتفاعل الانعكاسي غير المتجانس: $CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$ بدرجة حرارة 800°C وجد ان ضغط CO_2 عند الاتزان يساوي 0.235atm . احسب K_c للتفاعل عند درجة الحرارة نفسها.

ج: 374.8

26-2 وضع $4\ g$ من غاز HF في وعاء مغلق حجمه $2\ L$ عند درجة حرارة $27°C$ وترك في الوعاء المغلق يتفكك حتى تم الاتزان الكيميائي حسب المعادلة الآتية $2HF_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + F_{2(g)}$ فاذا كان k_p للتفاعل يساوي 1.21 . احسب الضغط الجزئي لغاز HF عند الاتزان علماً بان الكتلة المولية للغاز تساوي $20\ g/mole$.
ج: $0.76\ atm$

27-2 اذا كانت درجة تفكك مول واحد N_2O_4 الى NO_2 هي 20% عند درجة حرارة $27°C$ وضغط $1atm$ وفي اناء حجمه لتر واحد . احسب قيمة k_p للتفاعل . (معلومة : درجة التفكك تساوي الجزء الى الكل مضروباً في 100) .
ج: 4.92

28-2 في إناء مغلق حجمه لتر واحد أجري التفاعل الآتي: $H_{2(g)} + I_{2(g)} \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} 2HI_{(g)}$ عند $490°C$ كان ثابت سرعة التفاعل الأمامي $k_f = 0.6256$ وثابت سرعة التفاعل الخلفي k_b يساوي 0.0136 وأن ثابت الاتزان للتفاعل بدرجة $872K$ يساوي 59 ، بين كيف يتأثر عدد مولات HI عند الاتزان بما يلي من إجراءات :
أ) إضافة مزيد من H_2 .
ب) انخفاض درجة الحرارة .
جـ) إزاحة بعض من I_2 .

29-2 وجد ان ثابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية K_p بدرجة حرارة $1000K$ للتفاعلات :

$$C_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} \qquad K_p = 2.9 \times 10^{10}$$
$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} \qquad K_p = 5 \times 10^{20}$$

احسب ثابت الاتزان بدلالة K_c للتفاعل : $2CO_{(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{2(g)}$
ج: 2.4×10^{22}

30-2 في وعاء مغلق حجمه لتر واحد يتفاعل غاز CO مع بخار الماء وتكون غاز CO_2 و H_2 بدرجة حرارة $700K$. ما تراكيز خليط الغازات عند وصولها الى حالة الاتزان اذا تم وضع مول واحد من كل من المتفاعلات والنواتج علماً إن ثابت الاتزان K_c لهذا التفاعل يساوي 5.29 .
ج: $[CO] = [H_2O] = 0.606\ mol/L \quad ; \quad [CO_2] = [H_2] = 1.394\ mol/L$

31-2 للتفاعل $2NO_{2(g)} \rightleftharpoons N_2O_{4(g)}$ ثابت الاتزان K_c لهذا التفاعل يساوي 6×10^{-3} عند درجة حرارة $298K$ ولكنه يساوي 1.5×10^{-2} عند درجة حرارة $35°C$ هل تفكك رابع اوكسيد ثنائي النتروجين باعث ام ماص للحرارة ؟

32-4 للتفاعل الانعكاسي الاتي: $2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3(g)}$ وجد ان خليط الاتزان بدرجة حرارة $25°C$ يحتوي على: $[SO_3] = 0.002\ mole/L$ و $[SO_2] = 0.08\ mole/L$ و $[O_2] = 0.01\ mole/L$ وعند تبريد التفاعل الى $10°C$ وجد ان K_c للتفاعل يساوي 4 بين هل التفاعل باعث ام ماص للحرارة.

33-2 وضح الفرق بين ΔG و $\Delta G°$ واكتب العلاقة بينهما . متى تكون قيمة ΔG تساوي $\Delta G°$ اثبت ذلك حسابياً ؟

34-2 اذا علمت ان ثابت التأين الذاتي للماء عند درجة حرارة $25°C$ وضغط $1\ atm$ تساوي 1×10^{-14} . احسب قيمة $\Delta G°$ للتأين . $H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$
ج: $79881\ J/mol$

الفصل الثالث

3

الاتزان الايوني

Ionic Equilibrium



بعد الانتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن:

- ☐ يميز بين المواد الالكتروليتية وغير الالكتروليتية.
- ☐ يميز بين الالكتروليتات القوية والالكتروليتات الضعيفة.
- ☐ يكون قادراً على حساب K_c للالكتروليتات الضعيفة والعلاقة المشتقة من عملية التأين الجزئي لها.
- ☐ يفهم عملية التأين الذاتي للماء والسلوك الامفوتيري له.
- ☐ يستطيع حساب قيمة الدالة الحامضية للمحاليل المائية.
- ☐ يدرك عملية التمذوب والتحلل المائي وكيفية اختلافها حسب نوع الملح.
- ☐ يفهم تأثير الايون المشترك وكيفية الافادة منه في تحضير محاليل البفر.
- ☐ يميز بين الاملاح تامة الذوبان والشحيحة الذوبان والعوامل المؤثرة على ذوبانية الاملاح شحيحة الذوبان.

1-3 مقدمة

تحدث التفاعلات الكيميائية في الغالب في المحاليل ولذلك تعتبر المحاليل مهمة جدا في الكيمياء. يستعمل الماء و المذيبات العضوية بشكل واسع لتحضير محاليل المواد، ولكننا سوف نركز اهتمامنا في هذا الفصل على خواص المادة المذابة في الماء (المحاليل المائية) فقط. يعتمد سلوك الاصناف المتكونة في المحلول نتيجة لذوبان اي مادة في الماء على طبيعة المواد نفسها وعلى طبيعة الوسط الذي يحتويها، ولذا فمن الضروري فهم المبادئ التي تحكم سلوك هذه المواد في المحاليل.

> **هل تعلم**
> ان مواد مثل كلوريد الصوديوم او كرومات البوتاسيوم والتي تسلك سلوك الكتروليتات عند ذوبانها في الماء، قد لاتسلك نفس السلوك عند ذوبانها في مذيبات اخرى مثل الايثر او الهكسان.

2-3 المواد الالكتروليتية و المواد غير الالكتروليتية

يعرف المحلول المائي، كما هو معلوم، على انه مزيج متجانس ناتج من ذوبان مادة (المذاب) **Solute** في الماء (المذيب) **Solvent**. ويمكن تقسيم المواد الى صنفين رئيسيين بحسب قابلية محاليها المائية على نقل التيار الكهربائي. يتضمن الصنف الاول المواد التي تكون لمحاليلها القابلية على توصيل التيار الكهربائي ويصطلح على تسميتها بالالكتروليتات (**Electrolytes**)التي قد تكون قوية مثل كلوريد الصوديوم او ضعيفة مثل حامض الخليك [الشكل (**1-3**)]، اما الصنف الثاني فيشمل المواد التي تكون محاليلها المائية غير موصلة وتدعى بالمواد غير الالكتروليتية (**None-electrolytes**) مثل السكر (السكروز)، [الجدول (**1-3**)]، واضافة الى ذلك لايقتصر السلوك الالكتروليتي للمواد على محاليلها فقط بل يتعدى ذلك الى منصهرات الاملاح ايضا.

1-2-3 الالكتروليتات

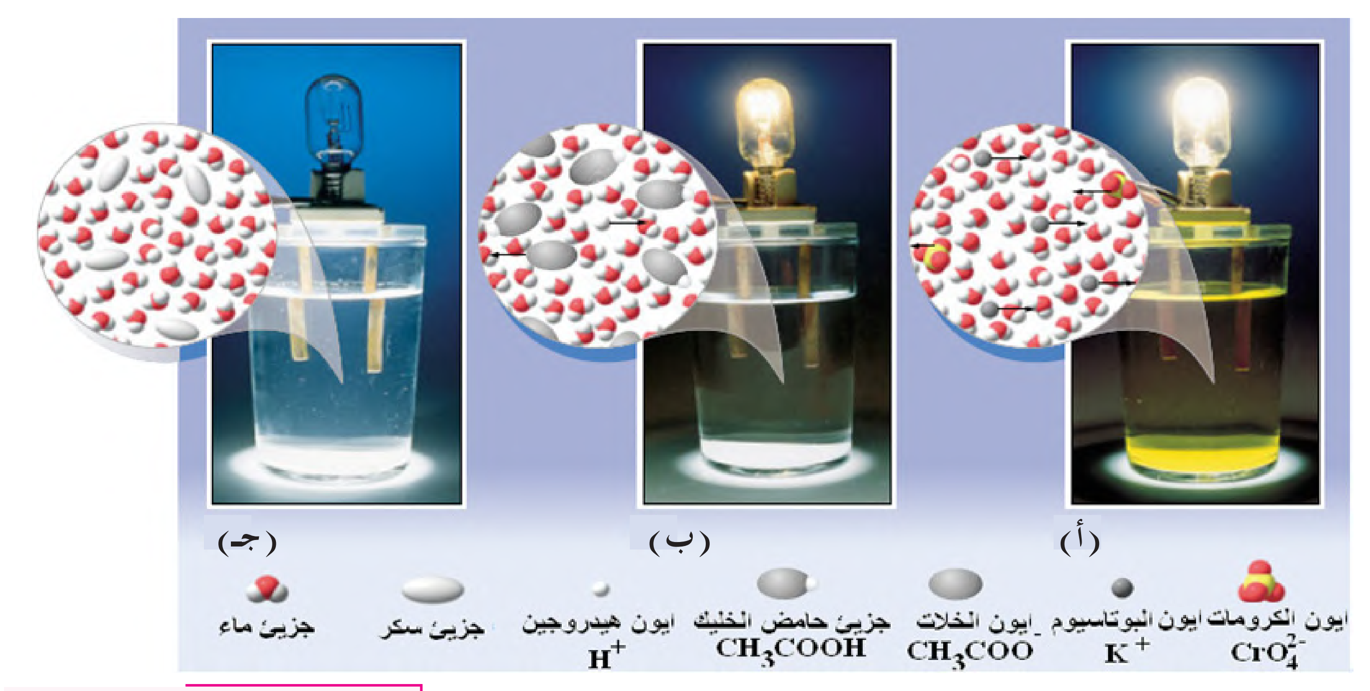
عند ذوبان جميع المركبات الأيونية والمركبات المستقطبة (غيرالأيونية) في الماء فانها تنتج ايونات، وهي بذلك تعد الكتروليتات. ويمكن لهذه الالكتروليتات ان تكون املاحاً، او حوامض او قواعد، ومن بعض اهم السمات المميزة للالكتروليتات هي:

1- قابليتها على ايصال التيار الكهربائى في حالاتها المنصهرة أو عندما تكون موجودة على شكل محلول في مذيب مستقطب.

2- تكون محصلة الشحنة الكهربائية لمحاليل الالكتروليتات مساوية للصفر، اي ان محاليها تكون متعادلة كهربائيا.

3- عند ذوبان الالكتروليتات في مذيب مستقطب كالماء، فان محلولها سوف يتضمن ايونات موجبة (**Cations**) و ايونات سالبة (**Anions**).

4- تعتمد قابلية المحلول الالكتروليتي للتوصيل الكهربائي على طبيعة الايونات المكونة له وعلى تركيز الايونات فيه اضافة الى درجة حرارة المحلول.



الشكل 3-1
تجربة لاظهار تاثير وجود ايونات في محلول.
قطبين من النحاس مغمورين في سائل داخل بيكر يحوي:
(أ) محلول مائي لكرومات البوتاسيوم (الكتروليت قوي المحلول يحوي عدد كبير من الايونات لذلك يضاء المصباح بشكل متوهج)،
(ب) محلول مائي لحامض الخليك (الكتروليت ضعيف المحلول يحوي عدد صغير من الايونات لذلك يضاء المصباح بشكل خافت)،
(ج) ماء مقطر مذاب فيه سكر (مادة غير الكتروليتية، لايضاء المصباح).

يمكن تصنيف الالكتروليتات حسب قابليتها لنقل التيار الكهربائي الى صنفين هما:

أ. الالكتروليتات القوية

ينتج عن ذوبان هذه الالكتروليتات في الماء محاليل عالية التوصيل للكهربائية، وذلك بسبب تفككها التام في محاليها المائية الى ايونات (أن تأين الالكتروليتات القوية يكون تاماً في محاليلها المخففة جداً بينما يكون تأينها جزئياً في محاليلها المركزة). ومن الامثلة على الالكتروليتات القوية هي حامض الهيدروكلوريك HCl و كلوريد الصوديوم $NaCl$ و كبريتات الصوديوم Na_2SO_4 و نترات البوتاسيوم KNO_3 و حامض الكبريتيك H_2SO_4 و كلوريد الامونيوم NH_4Cl، ويمكن تمثيل عملية تفكك هذا النوع من المواد (الالكتروليتات القوية) في الماء لتكوين محاليل الكتروليتية بالمعادلات الكيميائية الاتية:

$$HCl_{(g)} \xrightarrow{H_2O} H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

$$NaCl_{(s)} \xrightarrow{H_2O} Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

$$Na_2SO_{4(s)} \xrightarrow{H_2O} 2Na^+_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$$

$$KNO_{3(s)} \xrightarrow{H_2O} K^+_{(aq)} + NO^-_{3(aq)}$$

$$H_2SO_{4(l)} \xrightarrow{H_2O} 2H^+_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$$

وبشكل عام، هناك ثلاث فئات من المواد الالكتروليتية القوية هي:
(1) الحوامض القوية، (2) القواعد القوية، (3) معظم الاملاح الذائبة في الماء، حيث تكون هذه المواد متأينة بشكل تام او شبه تام في محاليلها المائية المخففة، لذلك تعد من الالكتروليتات القوية، يوضح الجدول (3-1) امثلة لبعض المواد الالكتروليتية وغير الالكتروليتية.

تحسب تراكيز الايونات في محاليل الالكتروليتات القوية مباشرة من تراكيز الالكتروليتات القوية نفسها كما هو موضح في المثال الاتي:

مثال 3-1

احسب التراكيز المولارية لايون Ba^{2+} و ايون OH^- في محلول $0.03\ M$ من هيدروكسيد الباريوم.

الحــل:

تكتب المعادلة الكيميائية لتفكك القاعدة القوية $Ba(OH)_2$

$$Ba(OH)_{2(aq)} \longrightarrow Ba^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$$

(التركيز الابتدائي) $0.03\ M$

(التغير في التركيز) $-0.03\ M$ $\quad +0.03\ M \quad +2 \times (0.03\ M)$

(التركيز النهائي) $0 \quad 0.03\ M \quad 0.06\ M$

وهذا يعني ان تركيز ايون الباريوم في المحلول $[Ba^{2+}]$ يساوي $0.03\ M$ و تركيز ايون الهيدروكسيد $[OH^-]$ يساوي $0.06\ M$.

تمرين 3-1

احسب تراكيز الاصناف الايونية في محاليل المركبات (إلكتروليتات قوية) التالية حسب التراكيز المشار اليها.

(أ) $0.25\ M$ HBr، (ب) $0.055\ M$ KOH، (ج) $0.155\ M$ $CaCl_2$.

ب . الالكتروليتات الضعيفة

ينتج عن ذوبان هذه الالكتروليتات في الماء محاليل ضعيفة التوصيل للكهربائية، لكونها تتاين بشكل جزئي (محدود) في محاليها المائية. ومن الامثلة على الالكتروليتات الضعيفة هي حامض الخليك CH_3COOH والامونيا NH_3 و حامض الكاربونيك H_2CO_3 و الاملاح شحيحة الذوبان مثل $AgCl$، ويمكن تمثيل عملية تفكك هذا النوع من المواد (الكتروليتات ضعيفة) في الماء لتكوين محاليل الكتروليتية بالمعادلات الكيميائية الاتية:

$$CH_3COOH_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

$$NH_{3(g)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH^+_{4(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

$$H_2CO_{3(aq)} \rightleftharpoons 2H^+_{(aq)} + CO_{3(aq)}^{2-}$$

$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

تمثل المعادلات اعلاه ذوبان هذه المواد في الماء ووصول المحلول المائي الناتج في كل منها الى حالة اتزان ايوني بين مكوناته (بين الاصناف على طرفي المعادلة) ويوصف التفاعل الكيميائي الذي يمثل كل عملية بانه تفاعل انعكاســي (Reversible reaction) ويمثل عادة بسهمين متعاكسين ($\rightleftharpoons$)، كما مر سابقا في فصل الاتزان الكيميائي. تختلف التفاعلات الانعكاسية عن التفاعلات التامة (التي تسير باتجاه واحد نحو النهاية) بانها لاتصل الى نهاية بل يصل نظام التفاعل الى حالة اتزان عندما يسير التفاعلان العكسيان (الامامي والخلفي) في نفس الوقت وبنفس السرعة.



توصف هذه الحالة على انها حالة اتزان حركي (ديناميكي) يكون فيها معدل سرعة التفاعل الامامي والتفاعل الخلفي متساوية وتكون جميع مكونات المحلول في حالة تفاعل مستمر ولكن مع بقاء جميع تراكيز مكونات مزيج التفاعل عند حالة اتزان ثابتة لاتتغير عند ثبوت درجة الحرارة. فعلى سبيل المثال، تتفكك جزيئات حامض الخليك (حامض ضعيف) في محلوله المائي لينتج عنها ايونات الهيدروجين المائية ($H^+_{(aq)}$) و ايونات الخلات المائية ($CH_3COO^-_{(aq)}$) (التفاعل الامامي)، وبنفس الوقت تتحد ايونات الهيدروجين المائية مع ايونات الخلات لتكوين جزيئات حامض الخليك (التفاعل الخلفي) وعندما يصل المحلول المائي لهذا الحامض الى حالة الاتزان في درجة حرارية معينة تتساوى سرعتا عمليتي التفكك والاتحاد وبذلك تبقى تراكيز جميع الاصناف في المحلول ($H^+_{(aq)}$ و $CH_3COO^-_{(aq)}$ و $CH_3COOH_{(aq)}$) ثابتة لاتتغير، يوضح الجدول (3-1) امثلة لبعض الالكتروليتات الضعيفة

يعبر عن حالة الاتزان الايوني (مثل ما هو الحال بالنسبة الى الاتزان الكيميائي) بدلالة ثابت الاتزان K_c والذي يعرف على انه حاصل ضرب التراكيز المولارية عند حالة الاتزان لنواتج التفاعل مقسومة على حاصل ضرب التراكيز المولارية عند حالة الاتزان للمكونات المتفاعلة كلٌ منها مرفوع الى اس مساو الى عدد مولات المكون الممثلة في المعادلة الكيميائية الموزونة، وبذلك يمكن التعبير عن ثابت الاتزان لعملية تفكك حامض الخليك في محلوله المائي كالاتي:

$$K_c = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

حيث تمثل الاقواس [ ] التراكيز المولارية للاصناف المكونة للمحلول عند حالة الاتزان، وتكون القيمة العددية لـ K_c ثابتة عند ثبوت درجة الحرارة.

مثال 3-2

اكتب التعبير الرياضي لحساب قيمة K_c لمحلول الامونيا المائي المخفف.

$$NH_{3(g)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH_4^+{}_{(aq)} + OH^-{}_{(aq)}$$

الحـــل:

تشترك جزيئات الماء هنا في التفاعل وتسهم في الوصول الى حالة الاتزان، كما هو مبين في معادلة الاتزان، لكن و لكون الماء هو المذيب المستعمل للمحلول فان تركيز جزيئات الماء يكون كبيرا جدا بالمقارنة مع تراكيز بقية الاصناف التي تسهم في عملية الاتزان، ولذلك يبقى تركيز الماء ثابتا (تقريبا) اثناء سير التفاعل للوصول الى حالة الاتزان ويمكن ان تدمج قيمة تركيزه المولاري مع قيمة ثابت الاتزان وتمثل القيمة الجديدة كمية ثابتة تمثل بـK_c. يمكن حساب التركيز المولاري للماء في المحاليل المخففة على انه مساو للتركيز المولاري للماء النقي (كثافة الماء النقي = 1 kg / L وان 1000 g = 1kg)، فالكتلة المولية للماء تساوي:

الجدول 3-1

بعض الامثلة لالكتروليتات قوية واخرى ضعيفة ولمواد غيــــــر الكتروليتية.

الالكتروليتات القوية	
حوامض قوي	
الهيدروكلوريك	HCl
النتريك	HNO_3
البيركلوريك	$HClO_4$
الكبريتيك	H_2SO_4
قواعد قوية	
هيدروكسيد الصوديوم	$NaOH$
هيدروكسيد البوتاسيوم	KOH
هيدروكسيد الكالسيوم	$Ca(OH)_2$
املاح تامة الذوبان	
كلوريد الصوديوم	$NaCl$
نترات البوتاسيوم	KNO_3
كبريتات البوتاسيوم	K_2SO_4
الالكتروليتات الضعيفة	
حوامض ضعيفة	
الهيدروفلوريك	HF
الهيدروسيانيك	HCN
الكاربونيك	H_2CO_3
الفورميك	$HCOOH$
قواعد ضعيفة	
الامونيا	NH_3
مثيل امين	CH_3NH_2
املاح شحيحة الذوبان	
كلوريد الفضة	$AgCl$
فلوريد الكالسيوم	CaF_2
مواد غير الكتروليتية	
كحول المثيل	CH_3OH
سكروز	$C_{12}H_{22}O_{11}$
خلات المثيل	CH_3COOCH_3

ومن تعريف المولارية M

$$M_{(H_2O)} = 2\times1 + 1\times16 = 18\ g/mol$$

$$M\ (mol/L) = \frac{m\ (g)}{M\ (g/mol) \times V\ (L)}$$

$$= \frac{1000\ (g)}{18\ (g/mol) \times 1\ (L)}$$

$$= 55.55\ mol/L$$

$$K_{eq} = \frac{[NH_4^+]\ [OH^-]}{[NH_3]\ [H_2O]}$$

$$K_c = K_{eq} \times [H_2O] = K_{eq} \times 55.55$$

$$K_c = \frac{[NH_4^+]\ [OH^-]}{[NH_3]}$$

انتبه !

عندما يكون الماء هو المذيب ، عند التعبير عن قيم K_c سوف لن تُكتب قيمة $[H_2O]$ وذلك لانها قيمة ثابتة وتكون ممثلة في قيمة ثابت الاتزان .

3-3 تفكك الالكتروليتات الضعيفة

لقد تعلمت عزيزي الطالب بأنه يمكن تعريف الحامض حسب نظرية برونشتد-لوري على انه المادة التي لها القابلية على فقدان بروتون لتكوين قاعدة قرينة :

$$\text{حامض} \rightleftharpoons \text{قاعدة قرينة} + \text{بروتون}$$

وقد يكون الحامض جزيئة متعادلة مثل HCl و H_2SO_4 و CH_3COOH او أيونا موجبا مثل NH_4^+ و $C_6H_5NH_3^+$ او أيونا سالبا مثل HSO_4^- و $H_2PO_4^-$.

تعرف القاعدة حسب نظرية برونشتد-لوري بانها المادة التي لها القابلية على اكتساب البروتون مكونة حامض قرين :

$$\text{قاعدة} + \text{بروتون} \rightleftharpoons \text{حامض قرين}$$

وقد تكون القاعدة ايضا جزيئة متعادلة او ايونا موجبا او ايونا سالبا (مثل NH_3 و $C_6H_5NH_2$ و $[Fe(H_2O)_5(OH)_2]^+$ و CH_3COO^- و OH^-).

تعتمد قوة الحامض او القاعدة حسب هذه النظرية على مدى قابلية الحامض على فقدان البروتون ومدى قابلية القاعدة على اكتساب البروتون وكذلك على الوسط الذي يحتوي هذه الاصناف . ان كل ذلك يعني ان لكل حامض قاعدة قرينة تخالفه في القوة وكذلك هو الحال بالنسبة للقاعدة ، فاذا كان الحامض قوي فان قاعدته القرينة تكون ضعيفة والعكس صحيح . ففي المحاليل المائية يكون حامض برونشتد قويا (مثل HCl) عندما يتجه التفاعل الامامي بشكل تام نحو اليمين وتصبح قيمة $[HCl]$ مساوية للصفر تقريبا ، (وكذلك هو الحال بالنسبة لقاعدة برونشتد) :

$$HCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

بذلك يمكن ترتيب الحوامض حسب قابليتها النسبية للاتحاد مع جزيئة الماء (او اي صنف قاعدي اخر) . تظهر جميع الحوامض القوية القابلية نفسها بالنسبة للاتحاد مع جزيئة الماء (بمعنى انها تتفكك بشكل تام تقريبا في الماء)، ولكن من ناحية اخرى يكون تفاعل الحوامض الضعيفة (او القواعد الضعيفة) بشكل جزئي حيث يندفع التفاعل نحو اليمين بشكل غير تام كما هو حال تفكك حامض الخليك :

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

1-3-3 الحوامض الضعيفة Weak Acids

تُعَدُّ الحوامض الضعيفة الكتروليتات ضعيفة ولذلك فان عملية تفككها في الوسط المائي تخضع الى حالة اتزان بين الجزيئات غير المتفككة والايونات الناتجة من عملية التفكك والتي يمكن التعبير عنها بوساطة ثابت الاتزان.

ينشأ الاتزان التالي في محلول مخفف لحامض الفورميك :

$$HCOOH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + HCOO^-_{(aq)}$$

وبتطبيق العلاقة الخاصة بحساب ثابت الاتزان

$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+][HCOO^-]}{[H_2O][HCOOH]}$$

$$K_a = K_{eq} \times [H_2O]$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][HCOO^-]}{[HCOOH]}$$

و K_a (حيث ان a من acid وتعني حامض) تمثل ثابت تفكك حامض الفورميك الضعيف او ثابت التأين لهذا الحامض عند درجة حرارة ثابتة. ويمكن كتابة معادلة عامة للتعبير عن قيمة ثابت التفكك للحامض الضعيف (HA) على وفق مايلي على اعتبار ان تركيز الماء ثابتا كما مر ذكره:

$$HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

وهنا يجب ملاحظة ان هذه العلاقة يصح تطبيقها على الحوامض الضعيفة فقط دون الحوامض القوية التي يكون تفككها تاما وبذلك لايكون هناك اتزان بين جزيئات الحامض غير المتفكك و ايونات الحامض. ومن ناحية اخرى، تُعَدُّ

قيم ثوابت تفكك الحوامض الضعيفة المختلفة مقياسا لقوة هذه الحوامض النسبية، فكلما ازدادت قيمة ثابت تفكك الحامض (ازداد مقدار تفككه) وازدادت حموضته.

ويمكن الاستفادة من العلاقة الرياضية التي تمثل حالة الاتزان لتفكك الحامض الضعيف في الماء لحساب تركيز ايون الهيدروجين في محلول الحامض المائي وذلك من معرفة تركيز الحامض الضعيف وقيمة ثابت تفككه.

مثال 3-3

احسب تركيز ايون الهيدروجين المائي $H^+_{(aq)}$ في $0.1\ M$ محلول مائي لحامض الخليك ودرجة التاين والنسبة المئويةلتفكك الحامض، اذا علمت ان ثابت تفكك حامض الخليك 1.8×10^{-5}.

الحــل:

تكتب المعادلة الكيميائية الموزونة لعملية تفكك الحامض، ثم تكتب العلاقة الرياضية المعبرة عن قيمة ثابت تفكك الحامض الضعيف.

$$CH_3COOH_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

من المفيد ان نتذكر هنا ان التراكيز المعبر عنها بالرمز [ ] في العلاقة الرياضية اعلاه تمثل التراكيز المولارية للاصناف عند حالة الاتزان فقط وهي مختلفة في قيمها عن قيم التراكيز المولارية الابتدائية لنفس الاصناف كما هو مبين في المعادلة الاتية:

$$CH_3COOH_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

$CH_3COOH_{(aq)}$	$H^+_{(aq)}$	$CH_3COO^-_{(aq)}$	
$0.1\ M$	0	0	(التراكيز الابتدائية للاصناف)
$(0.1 - x)\ M$	$x\ M$	$x\ M$	تراكيز الاصناف عند حالة (الاتزان)

والملاحظ هو انه قد افترض ان مقدار ما تفكـــك من الحامض الضعيف هو $(x\ mole/L)$، وحسب منطوق المعادلة الكيميائية الموزونة والتي تخضع لقوانين الاتحاد الكيميائي، فان تفكك $(x\ mole)$ من حامض الخليك ينتـــج $(x\ mole)$ من ايونات الهيدروجين المائية ونفس الكمية من ايونات الخلات المائية. يعوض بعد ذلك عن قيم التراكيز عند حالة الاتزان في العلاقة الرياضية المعبرة عن قيمة ثابت تفكك الحامض الضعيف وكما يأتي:

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(x)}{(0.1 - x)}$$

انتبه !

لقد أُشير الى التغير الحاصل في قيم تراكيز المواد المشتركة في تفاعلات الاتزان الكيميائي بإشارة سالبة للمواد المتفاعلة وإشارة موجبة للمواد الناتجة وذلك للاستفادة منها في حل المسائل المتعلقة بالاتزان الكيميائي. في هذا الفصل سوف تبين فقط قيم التراكيز الابتدائية والنهائية عند حالة الاتزان.

وباعادة ترتيب الحدود في المعادلة اعلاه نحصل على :

$$x^2 = (1.8 \times 10^{-6}) - (1.8 \times 10^{-5}\, x)$$

وهذه معادلة جبرية من الدرجة الثانية يتطلب حلها استعمال القانون العام (الدستور)، الا انه في هذا المثال يمكننا استعمال طريقة تقريبية وذلك لان قيمة K_a للحامض في هذا المثال صغيرة جدا وبالتالي يكون مقدار مايتفكك من الحامض (x) صغير جدا مقارنة بالتركيز الابتدائي للحامض، وبمعنى اخر يمكننا ان نكتب :

$$(0.1 - x)\ mol/L \approx 0.1\ mol/L$$

وباستعمال هذا التقريب في معادلة ثابت التفكك نحصل على :

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)\,(x)}{0.1}$$

$$x^2 = (0.1) \times (1.8 \times 10^{-5}) = 1.8 \times 10^{-6}$$

$$x = \sqrt{1.8 \times 10^{-6}} = 1.3 \times 10^{-3}$$

$$[H^+] = 1.3 \times 10^{-3}\ mol/L$$

ان القيمة الصغيرة لتركيز ايون الهيدروجين عند حالة الاتزان (1.3×10^{-3} mole/L) مقارنة مع التركيز الابتدائي للحامض (0.1 mole/L) والمحسوبة بالاعتماد على عملية التقريب المستخدمة في حل المعادلة الجبرية من الدرجة الثانية، تؤكد ان طريقة التقريب كانت صحيحة ولذلك وبصورة عامة، اذا كانت قيمة ثابت التفكك للحامض (او للقاعدة) صغيرة (اي أقل من 10^{-5}، 10^{-6}، 10^{-7} او فما دون) يستخدم التقريب اما اذا كانت قيمة K_a كبيرة (اي اكبر من 10^{-4}، 10^{-3}، 10^{-2} أو فما فوق) فعندها لايمكن استعمال التقريب لان النتائج التي سوف نحصل عليها تكون غير صحيحة بل يجب استعمال الدستور لحل المعادلة وايجاد النتيجة.

تعرف درجة التفكك بالعلاقة الاتية :

$$\text{درجة التفكك (التأين)} = \frac{\text{تركيز الجزء المتاين من المادة عند حالة الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي للمادة}}$$

اما النسبة المئوية للتفكك فيمكن الحصول عليها من العلاقة التالية، اي بضرب درجة التفكك × 100 .

انتبه !

اذا كانت النسبة المئوية للتأين اقل من 5 % فيمكن عند ذاك استعمال عملية التقريب (اهمال قيمة x المطروحة من التركيز الابتدائي للمادة) عند اجراء الحسابات المطلوبة، اما اذا كانت النسبة المئوية للتأين اكبر من 5 % فيستعمل الدستور لحل المعادلة الجبرية من الدرجة الثانية المطلوبة في الحسابات.
في المعادلة الجبرية العامة من الدرجة الثانية ($ax^2 + bx + c$) تمثل a و b و c في المعادلة قيم معاملات الحدود x^2 و x والحد المطلق على التوالي، وهناك حل عام لهذا النوع من المعادلات. يستند الى معادلة الدستور :

$$x = \frac{(-b \pm \sqrt{(b^2 - 4ac)})}{2a}$$

$$\text{النسبة المئوية للتفكك (التأين)} = \frac{\text{تركيز الجزء المتاين من المادة عند حالة الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي للمادة}} \times 100\ \%$$

النسبة المئوية للتفكك = درجة التفكك × 100

وفي المثال (3-3) :

$$\text{درجة تفكك الحامض} = \frac{\text{تركيز ايون الهيدروجين عند حالة الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي للحامض}}$$

$$\text{درجة تفكك الحامض} = \frac{1.3 \times 10^{-3}}{0.1} = 0.013$$

$$\text{النسبة المئوية لتفكك الحامض (التأين)} = \frac{\text{تركيز ايون الهيدروجين عند حالة الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي للحامض}} \times 100\ \%$$

$$\text{النسبة المئوية لتفكك الحامض (التأين)} = \frac{1.3 \times 10^{-3}}{0.1} \times 100\ \%$$

$$\text{النسبة المئوية لتفكك الحامض (التأين)} = 1.3\ \%$$

وبما أن النسبة المئوية للتفكك أقل من 5 % فالتقريب الذي استخدمناه يكون مقبولا .

مثال 3-4

احسب درجة التفكك و النسبة المئوية للتأين لمادة حامض الهيدروفلوريك HF $(K_a = 6.8 \times 10^{-4})$ في محلولها المائي الذي تركيزه (أ) $0.1\ M$، و (ب) $0.01\ M$، وبين ماهي العلاقة بين النسبة المئوية للتأين وتركيز المحلول .

الحـــل :

(أ) لمحلول تركيزه $0.1\ M$

$$HF_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + F^-_{(aq)}$$

$$Ka = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]}$$

ان قيمة K_a لحامض الهيدروفلوريك اكبر بكثير من قيمة K_a لحامض الخليك ولذلك فانه من المتوقع ان تكون النسبة المئوية لتفكك هذا الحامض اكثر من 5 % وبالتالي فان التقريب الذي استعملناه في حالة حامض الخليك قد لايصلح في هذا المثال . على كل حال ، لنجرب حل المثال بطريقة التقريب و حله بدون الاعتماد على التقريب (اي : حل المعادلة الجبرية من الدرجة الثانية باستعمال الدستور) وكما يأتي :

$HF_{(aq)}$	$\rightleftharpoons$	$H^+_{(aq)}$	+	$F^-_{(aq)}$	
$0.1\ M$		0		0	(التراكيز الابتدائية)
$(0.1 - x)\ M$		$x\ M$		$x\ M$	(التراكيز عند حالة الاتزان)

$$6.8 \times 10^{-4} = \frac{(x)(x)}{(0.1 - x)}$$

تمرين 3-2

احسب تركيز ايون الهيدروجين المائي في المحلول المائي لحامض الهيدروسيانيك $(K_a = 4.9 \times 10^{-10})$ تركيزه يساوي $0.2\ M$.

ج : $1 \times 10^{-5}\ M$

طريقة التقريب

$$(0.1 - x)\ mol/L \approx 0.1\ mol/L$$

وباستعمال هذا التقريب في معادلة ثابت التفكك نحصل على :

$$6.8 \times 10^{-4} = \frac{(x)(x)}{0.1}$$

$$x^2 = (0.1) \times (6.8 \times 10^{-4}) = 6.8 \times 10^{-5}$$

$$x = \sqrt{6.8 \times 10^{-5}} = 8.25 \times 10^{-3}$$

$$[H^+] = 8.25 \times 10^{-3}\ mol/L$$

درجة تفكك حامض الهيدروفلوريك =

$$\frac{\text{تركيز ايون الهيدروجين عند حالة الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي للحامض}}$$

درجة تفكك الحامض = $\frac{8.25 \times 10^{-3}}{0.1} = 0.0825$

النسبة المئوية لتفكك حامض الهيدروفلوريك =

$$\frac{\text{تركيز ايون الهيدروجين عند حالة الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي للحامض}} \times 100\ \%$$

النسبة المئوية لتفكك حامض الهيدروفلوريك = $\frac{8.25 \times 10^{-3}}{0.1} \times 100\ \%$

النسبة المئوية لتفكك حامض الهيدروفلوريك = $8.25\ \%$

وهذه النسبة المئوية لتفكك هذا الحامض اكثر من 5 % وهذا بسبب كون ثابت التفكك اكبر من 10^{-5} ، لذلك لايجوز استعمال هذه الطريقة للحل .

طريقة استعمال الدستور (للاطلاع)

$$x^2 = (6.8 \times 10^{-5}) - (6.8 \times 10^{-4}\ x)$$

$$x^2 + (6.8 \times 10^{-4}\ x) - (6.8 \times 10^{-5}) = 0$$

$$x = \frac{(-b \pm \sqrt{(b^2 - 4ac)})}{2a}$$

$$x = \frac{-(6.8 \times 10^{-4}) \pm \sqrt{(6.8 \times 10^{-4})^2 - 4 \times (-6.8 \times 10^{-5})}}{2}$$

إن حل هذه المعادلة الجبرية يعطي قيمتين تكون احداهما موجبة والاخرى سالبة، تهمل القيمة السالبة لان لامعنى لها من الناحية العملية (لايوجد تركيز تكون قيمته سالبة).

$$x = 7.91 \times 10^{-3}\ mol/L = [H^+]$$

بمقارنة تركيز ايونات الهيدروجين في محلول حامض الهيدروفلوريك عند حالة الاتزان المحسوبة بطريقة التقريب و المحسوبة بدون اجراء التقريب (باستعمال الدستور)، نجد ان هناك فرق واضح في القيمة المحسوبة لذلك لايمكن الاعتماد على التقريب لانه يعطي نتيجة خاطئة.

درجة التفكك = $\dfrac{\text{تركيز ايون الهيدروجين عند حالة الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي للحامض}}$

درجة التفكك = $\dfrac{7.91 \times 10^{-3}}{0.1} = 0.079$

النسبة المئوية للتأين = $\dfrac{\text{تركيز ايون الهيدروجين عند حالة الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي للحامض}} \times 100\ \%$

النسبة المئوية للتاين = $\dfrac{7.91 \times 10^{-3}}{0.1} \times 100\ \% = 7.91\ \%$

(ب) لمحلول تركيزه $0.01\ M$

المعادلة من الدرجة الثانية لهذا المحلول هي:

$$6.8 \times 10^{-4} = \frac{(x)(x)}{(0.01 - x)}$$

وبتطبيق معادلة الدستور يمكن الحصول على قيمة x :

$$x = 2.29 \times 10^{-3}\ mol/L$$

درجة التفكك = $\dfrac{\text{تركيز ايون الهيدروجين عند حالة الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي للحامض}}$

$= \dfrac{2.29 \times 10^{-3}}{0.01} = 0.229$

النسبة المئوية للتأين = $\dfrac{\text{تركيز ايون الهيدروجين عند حالة الاتزان}}{\text{التركيز الابتدائي للحامض}} \times 100\ \%$

$= \dfrac{2.29 \times 10^{-3}}{0.01} \times 100\ \% = 22.9\ \%$

تمرين 3-3

احسب تركيز ايون الهيدروجين المائي في المحلول المائي للفينول C_6H_5OH $(K_a = 1.3 \times 10^{-10})$ الذي تركيزه (أ) $0.2\ M$ و (ب) بعد تخفيفة لمئة مرة.

ج: أ- $0.51 \times 10^{-5}\ M$

ب- $0.51 \times 10^{-6}\ M$

من الجدير بالملاحظة في هذا المثال أنه عند تخفيف محلول الحامض بمقدار عشر مرات فان درجة التفكك (او النسبة المئوية للتأين) تزداد بمقدار ثلاث مرات تقريبا (من 0.079 الى 0.229). إن هذه النتيجة متوقعة بموجب قاعدة لو- شاتيليه، حيث تؤدي عملية تخفيف المحلول الى ازاحة موقع الاتزان من موقعه الاصلي الى موقع جديد لازالة التاثير الخارجي (عملية التخفيف) وذلك بأن يزداد تفكك المذاب (يتاين) وهذه العملية تؤدي الى نقصان في كمية الجزء غير المتفكك من المذاب (جزيئات الحامض) وتزيد من كمية الجزء المتفكك منه (الايونات) في وحدة الحجم من المحلول وبذلك يرجع المحلول الى حالة الاتزان مرة اخرى.

الحوامض الضعيفة أحادية البروتون و المتعددة البروتون

الحوامض الضعيفة احادية البروتون (**Monoprotic weak acids**)، مثل الحوامض التي تناولناها سابقا، هي تلك التي تمتلك ذرة هيدروجين واحدة قابلة للتأين (بروتون حامضي واحد) ولذلك يكون لها ثابت تفكك واحد. ولكن من ناحية اخرى، توجد العديد من الحوامض تمتلك اكثر من بروتون حامضي واحد ويدعى هذا النوع بالحوامض متعددة البروتون (**Polyprotic weak acids**) مثل حامض الاوكزاليك ($H_2C_2O_4$) الذي يمتلك بروتونين حامضيين يمتاز كل منهما بثابت تفكك خاص (تختلف درجة حموضة البروتون الاول عن البروتون الثاني) ولذلك يعاني الحامض في محلوله المائي من تفاعلين للتفكك وله ثابتين للتفكك يرمز لهما K_{a1} و K_{a2} على التوالي :

انتبه !

* الحامض القوي يولد قاعدة قرينة ضعيفة والعكس صحيح.

**كلما ازدادت قيمة ثابت تفكك الحامض الضعيف K_a ازدادت قوة الحامض.

$$H_2C_2O_{4\,(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + HC_2O^-_{4(aq)}$$

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = 5.37 \times 10^{-2}$$

$$HC_2O^-_{4(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + C_2O^{2-}_{4(aq)}$$

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]} = 5.1 \times 10^{-5}$$

ولحامض الفسفوريك (H_3PO_4) ثلاثة تفاعلات تفكك و ثلاث ثوابت تفكك (هي K_{a1} و K_{a2} و K_{a3}):

$$H_3PO_{4(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + H_2PO^-_{4\,(aq)}$$

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7.11 \times 10^{-3}$$

$$H_2PO_{4(aq)}^- + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O_{(aq)}^+ + HPO_{4(aq)}^{2-}$$

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6.32 \times 10^{-8}$$

$$HPO_{4(aq)}^{2-} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + PO_{4(aq)}^{3-}$$

$$K_{a3} = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4.80 \times 10^{-13}$$

انتبه !

يلاحظ من قيــــــم ثوابت التفكك انها دائماً تتبع المنوال الاتي:

$$K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$$

ويعود السبب في ذلك الى نقصان قابلية الاصناف التي تحمل شحنة سالبة على فقدان بروتون موجب الشحنة بســـــــبب ازدياد التجاذب الالكتروستاتيكي بين ايونات ذوات الشحنات المختلفة.

2-3-3 القواعد الضعيفة Weak bases

تعرف القاعدة الضعيفة حسب مفهوم برونشتد على انها الصنف الذي له قابلية جزئية (غير تامة) على اكتساب البروتونات من المذيب، ولذلك فانها تتميز بان لها ثابت تفكك ويرمز له بالرمز K_b (b من base و تعني قاعدة). فعلى سبيل المثال، يمكن تمثيل تفاعل تفكك الامونيا في الماء كالاتي:

$$NH_{3(g)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH_{4(aq)}^+ + OH_{(aq)}^-$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

انتبه !

عند حل الامثلة الحسابية المتعلقة بالقواعد الضعيفة يتبع نفس الاسلوب الذي أُستخدمَ عند التعامل مع الحوامض الضعيفة باستخدام التقريب من عدمه.

ويلاحظ عدم تضمن العلاقة الخاصة بالتعبيرعن قيمة ثابت تفكك القاعدة لـ $[H_2O]$ لنفس السبب المذكور للتعبير عن قيمة K_a. وبصورة عامة يمكن التعبير عن الاتزان الايوني لتفكك القاعدة الضعيفة B في محلولها المائي كما يأتي:

$$B_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons BH_{(aq)}^+ + OH_{(aq)}^-$$

وثابت الاتزان K_b يساوي:

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

مثال 3-5

إحسب تركيز ايون الهيدروكسيد $[OH^-]$ ودرجة التأين والنسبة المئوية للتأين للمحلول المائي للامونيا الذي تركيزه يساوي 0.2 M، علما ان ثابت تفكك القاعدة الضعيفة. $K_b(NH_3) = 1.8 \times 10^{-5}$.

الحـــل:

تكتب المعادلة الكيميائية لتفكك الامونيا في محلولها المائي ويبين عليها التراكيز المولارية للاصناف عند حالة الاتزان، ثم تعوض قيم هذه التراكيز في التعبير الرياضي الخاص بقيمة ثابت تفكك القاعدة وكما يأتي:

$$NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH_{4(aq)}^{+} + OH^{-}_{(aq)}$$

(التراكيز الابتدائية) $0.2\ M$ 0 0

(التراكيز عند حالة الاتزان) $(0.2 - x)\ M$ $x\ M$ $x\ M$

$$K_b = \frac{[NH_4^{+}][OH^{-}]}{[NH_3]}$$

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(x)}{(0.2 - x)}$$

$$x^2 = 0.2 \times 1.8 \times 10^{-5} = 3.6 \times 10^{-6}$$

$$x = [OH^{-}] = 1.9 \times 10^{-3}\ mol/L$$

درجة التأين = تركيز ايون الهيدروكسيد عند حالة الاتزان / التركيز الابتدائي للقاعدة

$$0.0095 = \frac{1.9 \times 10^{-3}}{0.2} =$$

النسبة المئوية للتاين =

% 100 × تركيز ايون الهيدروكسيد عند حالة الاتزان (الجزء المتأين) / التركيز الابتدائي للقاعدة

النسبة المئوية للتاين $= \frac{1.9 \times 10^{-3}}{0.2} \times \%\ 100 = \%\ 0.95$

تمرين 3-4

إحسب درجة التأين للمحلول المائي للانيلين C_6H_7N $(K_b = 3.8 \times 10^{-10})$ الذي تركيزه يساوي $0.1\ M$.

ج : 6.2×10^{-5}

3-4 التاين الذاتي للماء Self-Ionization of Water

إن التاين الذاتي للماء (و يعرف ايضا بالتاين التلقائي للماء Autoionization of water او التفكك التلقائي للماء Autodissociation of water) هو تفاعل كيميائي يتم فيه انتقال بروتون من جزيء الى جزيء اخر للماء لتكوين ايون الهيدرونيوم H_3O^{+} وايون الهيدروكسيد OH^{-}، ويمكن ان تحدث عملية التأين الذاتي للماء في الماء النقي او في المحاليل المائية لمواد اخرى. تعدُّ عملية التاين الذاتي للماء عملية برتنة ذاتية (انتقال بروتون بشكل تلقائي) وهي المسؤولة عن الصفة الامفوتيرية للماء.

لقد اظهرت القياسات العملية الدقيقة لقابلية الماء على التوصيل الكهربائي، ان الماء النقي يعاني من عملية تأين الى مدى بسيط .

$$H_2O_{(l)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

او بشكل ابسط :

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

ويمكن وصف عملية الاتزان من خلال ثابت يدعى الحاصل الايوني للماء ويعبر عنه عادة بالرمز K_w .

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad \text{أو} \quad K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

يصاحب تكوين أيون الهيدرونيوم H_3O^+، أو بشكل ابسط أيون الهيدروجين H^+، دائما تكون ايون الهيدروكسيد OH^- لذلك يكون تركيز ايون الهيدروجين في الماء المقطر (النقي) دائما مساو لتركيز ايون الهيدروكسيد، وقد اثبتت القياسات الدقيقة التي اجريت على الماء النقي عند $25\ °C$ ان :

$$[H^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}\ mol / L$$

ويمكن استخدام هذه القيم المقاسة تجريبيا لحساب قيمة ثابت الحاصل الايوني للماء K_w كما يلي عند درجة حرارة $25\ °C$:

$$K_w = [H^+]\,[OH^-] = (1.0 \times 10^{-7})\,(1.0 \times 10^{-7}) = 1.0 \times 10^{-14}$$

وعلى الرغم من ان هذه العلاقة قد وضعت وحسبت قيمة K_w للماء النقي، فانه يمكن استخدامها وبشكل صحيح للمحاليل المائية المخففة عند درجة حرارة $25\ °C$.

ان الماء النقي هو وسط متعادل (اي انه ليس حامضيا ولا قاعديا)، لذلك ففيه، وكذلك في اي محلول متعادل اخر، يكون تركيز ايونات الهيدروجين المائية مساويا لتركيز ايونات الهيدروكسيد المائية (اي ان $[H_3O^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}\ M$)، اما اذا اضفنا حامضا للماء النقي فان ذلك يؤدي الى زيادة تركيز ايونات الهيدروجين المائية ويقلل (حسب قاعدة لو شاتليه) من تركيز ايونات الهيدروكسيد المائية حسب عملية الاتزان التي تمثل تفكك الماء :

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

ان المحافظة على عملية الاتزان تعني بقاء قيمة الحاصل الايوني للماء K_w كمية ثابتة دوما (1.0×10^{-14})، ولذلك فان اي زيادة في تركيز H^+ يجب ان تقود الى انخفاض في تركيز OH^- والعكس صحيح. وبالاسلوب نفسه، يمكننا ان نتوصل الى ان اضافة قاعدة الى الماء (او اي محلول متعادل) تزيد من تركيز ايونات OH^- فيه ويؤدي ذلك الى نقصان تركيز ايونات H^+ .

وبصورة عامة، تكون تراكيز ايونات H^+ و ايونات OH^- في المحاليل كالاتي :

المحلول	الحالة العامة	عند 25 °C
حامضي	$[H^+] > [OH^-]$	$[H^+] > 1.0\times10^{-7}M$, $[OH^-] < 1.0\times10^{-7}M$
متعادل	$[H^+] = [OH^-]$	$[H^+] = 1.0\times10^{-7}M$, $[OH^-] = 1.0\times10^{-7}M$
قاعدي	$[H^+] < [OH^-]$	$[H^+] < 1.0\times10^{-7}M$, $[OH^-] > 1.0\times10^{-7}M$

مثال 3-6

احسب تراكيز ايونات H^+ و OH^- في 0.05 M من محلول حامض النتريك (HNO_3).

الحــــل:

تكتب معادلة تاين حامض النتريك (حامض قوي) ويبين عليها التراكيز المولارية لايون H^+ وايون NO_3^- مباشرة. بعد ذلك تستخدم العلاقة $K_w = [H^+][OH^-] = 1.0\times10^{-14}$ لايجاد تركيز ايون OH^- في المحلول.

$$HNO_{3\,(aq)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + NO^-_{3(aq)}$$

0.05 M	0	0
0	0.05 M	0.05 M

$$[H^+] = [NO_3^-] = 0.05\ mol/L$$

يمكن الان حساب قيمة $[OH^-]$ من المعادلة الخاصة بالتاين التلقائي للماء وقيمة K_w.

$$H_2O \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

(التراكيز الابتدائية) $\quad 0.05\ M$

(التراكيز عند حالة الاتزان) $\quad (0.05 + x)\ M \qquad x\ M$

$$K_w = 1.0\times10^{-14} = [H^+][OH^-] = (0.05 + x)(x)$$

ولمعرفتنا المسبقة بأن قيمة x (تركيز H^+ الناتج من تفكك الماء) هي صغيرة جدا بالمقارنة مع تركيز H^+ الناتج من التفكك الكلي للحامض القوي HNO_3، لذلك يمكننا التقريب بوصف أن القيمة $(0.05 + x)$ تساوي 0.05. وبتعويض هذا التقريب في المعادلة وحلها ينتج:

تمرين 3-5

احسب تركيز ايونات الهيدروجين المائية في محلول يحتوي على ايونات الهيدروكسيد المائية بتراكيز:

أ) 0.01 M و (ب) $2.0\times10^{-9}M$.

ج: أ- 1×10^{-12} M

ب- 5×10^{-6} M

$$1.0 \times 10^{-14} = (0.05)(x)$$

$$x = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.05} = 2.0 \times 10^{-13}\ mol/L = 2.0 \times 10^{-13}\ M$$

وهذا يمثل تركيز أيون الهيدروكسيد في المحلول، والنتيجة تؤكد صحة التقريب الذي اعتمدناه في حل المسالة حيث إن قيمة x (تركيز أيون OH^-) اصغر بكثير من 0.05.

انتبه !

تهمل دائما تراكيز $[H^+]$ و $[OH^-]$ الناتجة من تفكك جزيء الماء عند وجود حامض قوي او قاعدة قوية فيه.

5-3 الاس الهيدروجيني The hydrogen-ion Exponent - pH

يكون عادة التعامل مع التراكيز الصغيرة جدا (المعبر عنها بدلالة المولارية) لايونات H^+ و ايونات OH^- والمختلفة في قيمها بشكل كبير جدا صعبا ومرهقا، ولذلك فقد اقترح العالم سورنسن (Sorensen) في العام 1909 استعمال الاس الهيدروجيني (الدالة الحامضية) pH للتعبير عن حامضية المحلول للتعامل مع هذه الحالات، فيكون التركيز معرفاً حسب العلاقة الاتية:

$$pH = -\log[H^+] = \log\frac{1}{[H^+]}$$

أو ان

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

ومن فوائد هذه الطريقة انه يمكن التعبير عن حامضية وقاعدية المحاليل عند معرفة التراكيز المولارية لايونات H^+ و OH^- بمجموعة من الارقام الموجبة بين 0 و 14. ويمكن التعبير عن تركيز ايونات الهيدروكسيد بنفس الطريقة:

$$pOH = -\log[OH^-] = \log\frac{1}{[OH^-]}$$

او ان

$$[OH^-] = 10^{-pOH}$$

تمرين 3-6

احسب قيم الدالة الحامضية (pH) للمحاليل الاتية: (أ) 6.0×10^{-4} mol/L حامض الهيدروكلوريك، (ب) 0.03 M حامض الكبريتيك.

ج: أ- 3.22

ب- 1.22

مثال 3-7

احسب قيمة pH محلول يكون فية تركيز أيونات H^+ يساوي 0.05 mol/L.

الحل:

للحصول على قيمة pH المحلول يتوجب حساب قيمة سالب لوغارتم تركيز أيون $[H^+]$ المذكور في المثال وكما يأتي:

$[H^+] = 0.05\ M$

$pH = -\log[H^+] = -\log 0.05 = 1.3$

مثال 3-8

اذا كانت قيمة pH محلول تساوي 3.301 ، فكم يكون تركيز H^+ فيه ؟

الحــــل :

من التعريف ، $pH = -\log[H^+]$. يعوض عن قيمة pH وتحل المعادلة لايجاد $[H^+]$.

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

$$3.301 = -\log[H^+]$$

وباخذ مقلوب اللوغارتم لطرفي العلاقة ينتج :

$$[H^+] = 10^{-3.301} = 5.0 \times 10^{-4}\ mol/L$$

انتبه !

يستخدم في الوقت الحاضر مصطلح "p" للتعبير عن تراكيز الايونات الاخرى (غير H^+ و OH^-) ، و بشكل عام يقصد عند إضافة الحرف الصغير "p" قبل الرمز ، سالب لوغارتم ذلك الرمز (و يدعى بدالة p) . وعلى هذا الاساس فان الـ pH هو سالب لوغارتم تركيز H^+ و pOH هو سالب لوغارتم تركيز OH^- و pK هو سالب لوغارتم ثابت التفكك K . ومن الملائم هنا وصف ثابت الحاصل الايوني للماء بدلالة pK_w حيث ان $pK_w = -\log K_w$.

ويمكن بسهولة اشتقاق علاقة تربط بين قيمتي pH و pOH لاي محلول مخفف عند درجة 25°C كالاتي :

$$[H^+][OH^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$

بأخذ لوغارتم طرفي هذه المعادلة ينتج

$$\log[H^+] + \log[OH^-] = \log(1.0 \times 10^{-14})$$

وبضرب طرفي المعادلة بالمقدار (1 −) ينتج

$$(-\log[H^+]) + (-\log[OH^-]) = -\log(1.0 \times 10^{-14})$$

$$pH + pOH = 14$$

تمرين 3-7

اذا علمت ان pH محلول لحامض النتريك يساوي 3.32 ، ماهي مولارية المحلول ؟

ج : 4.79×10^{-4} M

تبين هذه العلاقة أن قيمتي pH و pOH لمحلول تكون كلتاهما موجبة اذا كانتا اقل من 14 ، اما في حال كون احداهما أكبر من 14 فعندها ستكون قيمة الاخرى سالبة . وبصورة عامة تكون قيم pH و pOH في المحاليل المخففة عند درجة 25°C كالآتي :

المحلول	الحالة العامة	عند 25 °C
حامضي	pH < pOH	pH < 7 < pOH
متعادل	pH = pOH	pH = 7 = pOH
قاعدي	pH > pOH	pH > 7 > pOH

تمرين 3-8

اكمل الجدول الاتي . هل وجدت علاقة واضحة بين قيم pH و pOH لكل محلول ؟ ماهي ؟

المحلول	$[H^+]$	$[OH^-]$	pH	pOH
0.15 M HI				
0.06 M RbOH				
0.02 M $Ba(OH)_2$				
0.0003 M $HClO_4$				

مثال 3-9

احسب $[H^+]$ و pH و $[OH^-]$ و pOH لمحلول حامض الهيدروكلوريك بتركيز $0.015\ M$.

الحـــل :

نكتب معادلة تأين الحامض القوي HCl والذي ينتج $[H^+]$، ثم نحسب قيمة pH. وبالاعتماد على العلاقات الرياضية التي سبق ذكرها نحسب قيم $[OH^-]$ و pOH.

$$HCl_{(aq)} \longrightarrow H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

ولكون حامض الهيدروكلوريك حامضا قويا فانه يتفكك بشكل تام، وهذا يعني أن :

$$[H^+] = 0.015\ mol/L$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log(0.015) = -(-1.82) = 1.82$$

وكما هو معلوم ان $pH + pOH = 14$ لذلك :

$$pOH = 14.00 - 1.82 = 12.18$$

ولكون $[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$، لذا يمكن حساب قيمة $[OH^-]$ بسهولة :

$$[OH^-] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{[H^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.015} = 6.7 \times 10^{-13}\ mol/L$$

6-3 التمذوب Solvolysis

يقصد بمصطلح التمذوب تفاعل المادة مع المذيب المستعمل لاذابتها، وتفاعلات التمذوب المهمة في دراستنا هي تلك التي تحدث في المحاليل المائية (أي : عندما يكون الماء مذيبا) والتي تدعى بالتحلل المائي (**hydrolysis**). وعلى هذا الاساس يعرف التحلل المائي على أنه تفاعل المادة مع الماء حيث تتضمن بعض تفاعلات التحلل المائي التفاعل مع أيونات H^+ أو OH^-. فعلى سبيل المثال، يتضمن أحد أنواع التحلل المائي تفاعل الجذر السالب (القاعدة القرينة) (A^-) للحامض الضعيف (HA) مع جزيء الماء لتكوين جزيء الحامض الضعيف غير المتأين (المتفكك) ما يؤدي الى اضطراب الاتزان بين أيونات H^+ و OH^- في الماء و بالتالي الى تكوين محلول قاعدي، ويمكن تمثيل التفاعل كالاتي :

مديات الـ pH لعدد من المواد المعروفة

المادة	مدى الـ pH
محتوى معدة الانسان	1.6–3.0
المشروبات الغازية	2.0–4.0
الليمون الحامض	2.2–2.4
الخل	2.4–3.4
الطماطم	4.0–4.4
ادرار الانسان	4.8–8.4
حليب الابقار	6.3–6.6
لعاب الانسان	6.5–7.5
بلازما دم الانسان	7.3–7.5
بياض البيض	7.6–8.0
مضاد الحموضة	10.5
محلول الامونيا المخفف	11–12



تقاس قيمة الـ pH للمشروبات الغازية بجهاز مقياس pH. تكون الكثير من هذه المشروبات ذات فعل حامضي بسبب غاز CO_2 المذاب وبسبب مكوناتها الاخرى.

تمرين 3-9

احسب قيم $[H^+]$ و pH و $[OH^-]$ و pOH للمحلول المائي لـ $Ca(OH)_2$ تركيزه $0.015\ M$. هل المحلول حامضي أم قاعدي؟ لماذا؟

$$A^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HA_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

الجذر السالب للحامض الضعيف — الحامض الضعيف — تكون زيادة من OH^- لذلك يصبح المحلـــول قاعدي

وكمثال على ذلك تفاعل ايون الخلات CH_3COO^- مع الماء :

$$CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

وينطبق الشيء نفسه على تفاعل الجذر الموجب (الحامض القرين) للقاعدة الضعيفة مع جزيء الماء ويكون المحلول الناتج عن ذلك حامضيا .

$$NH^+_{4(aq)} + H_2O \rightleftharpoons NH_{3(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

وحسب مفهوم برونشتد تسلك القاعدة القرينة للحامض القوي سلوك قاعدة ضعيفة جدا بينما تكون القاعدة القرينة للحامض الضعيف قاعدة قوية ، وينطبق الشيء نفسه على القواعد .

اما عند التعامل مع المحاليل المائية المخففة للاملاح فان ذلك يتطلب تصنيف الاملاح، كما سبق و أن تعلمنا ، الى اربعة انواع هي :

1. أملاح لقواعد قوية وحوامض قوية .
2. أملاح لقواعد قوية وحوامض ضعيفة .
3. أملاح لقواعد ضعيفة وحوامض قوية .
4. أملاح لقواعد ضعيفة وحوامض ضعيفة .

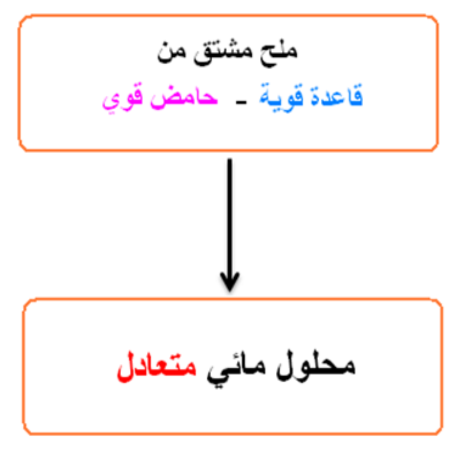
وسنتطرق لكل نوع منها بشكل مختصر .

انتبه !

عند تفاعل حامض مع قاعدة يسمى هذا التفاعل بتفاعل التعادل نتيجة اتحاد ايونات H^+ مع ايونات OH^- وتكوين ملح من الايونات الموجبة للقاعدة والايونات السالبة للحامض، يجب الانتباه عند اضافة تركيز من الحوامض والقواعد المتفاعلة يجب أن نجد المتبقي من هذا التفاعل لمعرفة pH للنواتج المتبقية في المحلول وسيرد ذكر ذلك الموضوع في الفصل السادس في الكيمياء التحليلية.

3-6-1 املاح لقواعد قوية وحوامض قوية

يمكن وصف هذه الاملاح بانها تتكون من الايون الموجب للقاعدة القوية والايون السالب للحامض القوي. وهذا النوع من الاملاح يعطي محاليل متعادلة وذلك لان ليس لايوناتها الموجبة ولا لايوناتها السالبة القابلية على التفاعل بشكل ملحوظ مع جزيئات الماء. ففي المحلول المائي المخفف لـ NaCl (ملح مشتق من القاعدة NaOH و الحامض HCl) يتفكك الملح لينتج الايونات المكونة له إضافة الى التأين الجزئي لجزيئات الماء وكما يأتي :



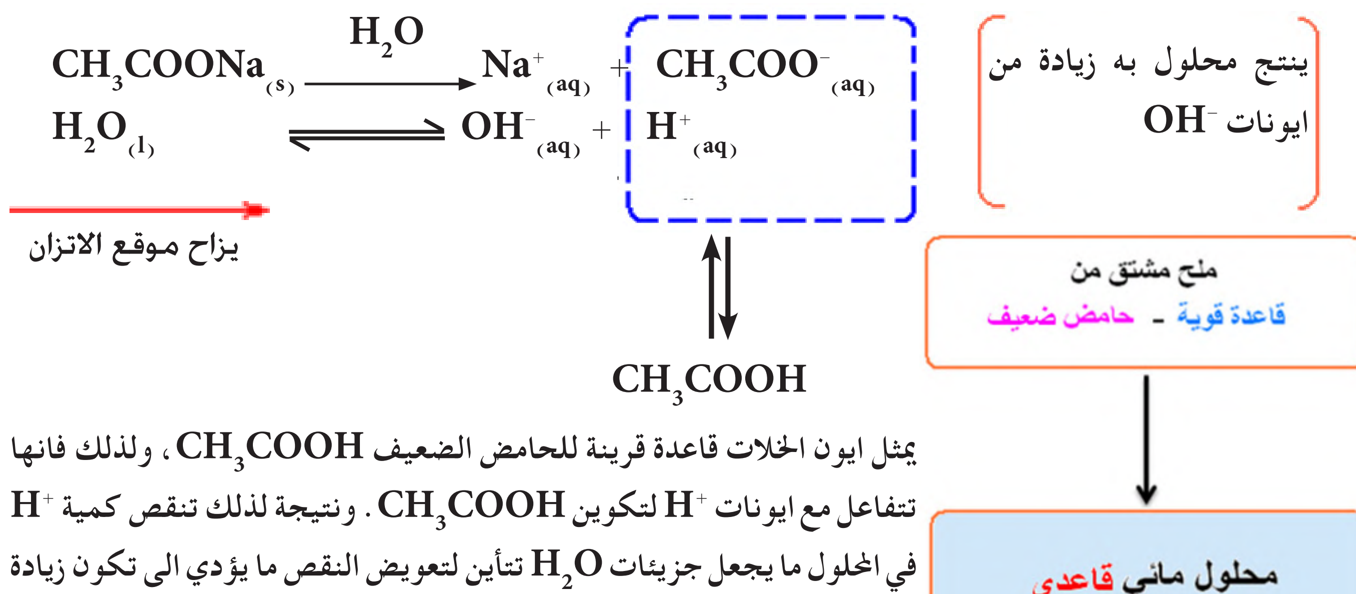
$$NaCl_{(s)} \xrightarrow{H_2O} Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

فالمحلول المائي لهذا الملح يحتوي على اربعة ايونات هي Na^+ و Cl^- و H^+ و OH^-. ان الايون الموجب للملح Na^+ هو حامض ضعيف لايمكنه التفاعل بشكل ملحوظ مع الماء، وكذلك الايون السالب للملح Cl^- عبارة عن قاعدة ضعيفة لايمكنها التفاعل بشكل ملحوظ مع الماء. وعلى هذا الاساس، يمكن القول ان المحاليل المائية لاملاح القواعد القوية والحوامض القوية تكون متعادلة لانه ليس لاي من ايوناتها (الموجبة والسالبة) القابلية على التفاعل مع جزيئات الماء و جعل الاتزان الموجود بين ايونات OH^- و H^+ يضطرب.

2-6-5 أملاح لقواعد قوية وحوامض ضعيفة

عند اذابة أملاح مشتقة من قواعد قوية وحوامض ضعيفة في الماء يكون المحلول الناتج ذا صفة قاعدية دائما، بسبب قابلية الايون السالب للملح (العائد في الاصل للحامض الضعيف) على التفاعل مع الماء لتكـــوين أيون OH^-. فعلى سبيل المثال، عند ذوبان ملح خلات الصوديوم CH_3COONa (ملح مشتق من قاعدة قوية $NaOH$ و حامض ضعيف CH_3COOH) فانه يتفكك بشكل تام كالاتي:



يمثل ايون الخلات قاعدة قرينة للحامض الضعيف CH_3COOH، ولذلك فانها تتفاعل مع ايونات H^+ لتكوين CH_3COOH. ونتيجة لذلك تنقص كمية H^+ في المحلول ما يجعل جزيئات H_2O تتأين لتعويض النقص ما يؤدي الى تكون زيادة في كمية OH^- ويصبح المحلول قاعديا. يمكن تمثيل محصلة للمعادلات السابقة بمعادلة واحدة لوصف عملية التحلل المائي لايون الخلات كالاتي:

$$CH_3COO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COOH_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

يدعى ثابت الاتزان لهذا التفاعل بثابت التحلل المائي ويرمز له بالرمز K_h (h من **hydrolysis** وتعني تحلل مائي) ويمكن التعبير عنه لهذا التفاعل كالاتي:

$$K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

وبشكل عام يمكن التعبير عن قيمة ثابت التحلل المائي لاي ملح مشتق من قاعدة قوية و حامض ضعيف (HA) كالاتي:

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

حيث ان $[HA]$ يمثل تركيز الحامض الضعيف و $[OH^-]$ تركيز القاعدة القوية ويمثل $[A^-]$ تركيز الملح غير المتحلل مائيا (التركيز الابتدائي للملح)، وهنا يجب الانتباه الى ان تفكك كل من القاعدة القوية والملح غير المتحلل مائيا يكون تاما، اما الحامض الضعيف فانه يتفكك جزئيا. كما ويمكننا حساب قيمة ثابت التحلل المائي K_h من علاقات معروفة لنا سابقا وذلك بضرب قيمتي البسط والمقام بـ $[H^+]$ وكالاتي:

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \times \frac{[H^+]}{[H^+]}$$

$$K_h = \frac{[HA]}{[A^-][H^+]} \times \frac{[OH][H^+]}{1}$$

$$K_h = \frac{1}{K_a(HA)} \times \frac{K_w}{1} = \frac{K_w}{K_a(HA)}$$

مثال 3-10

ما قيمة ثابت التحلل المائي لملح خلات الصوديوم؟ اذا علمت ان ثابت تفكك حامض الخليك $K_a(CH_3COOH) = 1.8 \times 10^{-5}$ وثابت الحاصل الايوني للماء $(K_w = 1.0 \times 10^{-14})$. معلومة: يجب على الطالب ان يحفظ قيمة K_w لانه عادة لاتعطى له في الاسئلة.

الحـــل:

ملح خلات الصوديوم مشتق من قاعدة قوية NaOH وحامض ضعيف CH_3COOH لذلك يمكن حساب قيمة ثابت تحلله المائي من معرفة ثابت تفكك الحامض الضعيف K_a وثابت الحاصل الايوني للماء K_w وكما ياتي:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a(CH_3COOH)} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

ويمكن بنفس الطريقة حساب قيمة ثابت التحلل المائي لاي ملح مشتق من قاعدة قوية و حامض ضعيف من العلاقة:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

أو

$$pK_h = pK_w - pK_a$$

حيث يمثل K_a ثابت تفكك الحامض الضعيف الذي اشتق منه الملح وان قيم pK_a و pK_w و pK_h تمثل سالب لوغارتم قيم K_a و K_w و K_h على التوالي. ويمكن حساب تركيز ايون H^+ في المحلول المائي لهذا النوع من الاملاح بسهولة حيث ان كمية HA و كمية ايونات OH^- المتكونة نتيجة لعملية التحلل المائي هي متساوية، ولذلك ففي محلول الملح النقي تكون $[HA] = [OH^-]$. فلمحلول يكون التركيز المولاري للملح فيه يساوي cM :

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{[OH^-]^2}{c} = \frac{K_w}{K_a}$$

$$[OH^-] = \sqrt{c \times \frac{K_w}{K_a}}$$

و بما ان $[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$ ينتج

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \times K_a}{c}}$$

أو أن

$$pH = \frac{1}{2}[pK_w + pK_a + \log c]$$

انتبه !

للطالب اختيار العلاقة حسب ما يطلب منه في السؤال، اذا كان المطلوب حساب $[H^+]$ او pH، وان استعمال اي منهما يوصل الى نفس النتيجة.

مثال 3-11

احسب قيمة pH محلول لملح خلات الصوديوم تركيزه 0.01 M في درجة حرارة 25°C، علما بأن قيمة $K_a(CH_3COOH) = 1.8 \times 10^{-5}$.

الحـــل :

لحساب قيمة pH محلول هذا الملح نستخدم العلاقة الاتية :

$$pH = \frac{1}{2}[pK_w + pK_a + \log c]$$

$$pH = \frac{1}{2}[-\log K_w - \log K_a + \log c]$$

$$pH = \frac{1}{2}[-\log(1.0 \times 10^{-14}) - \log(1.8 \times 10^{-5}) + \log 0.01]$$

$$pH = \frac{1}{2}(14 + 4.74 - 2) = 8.37$$

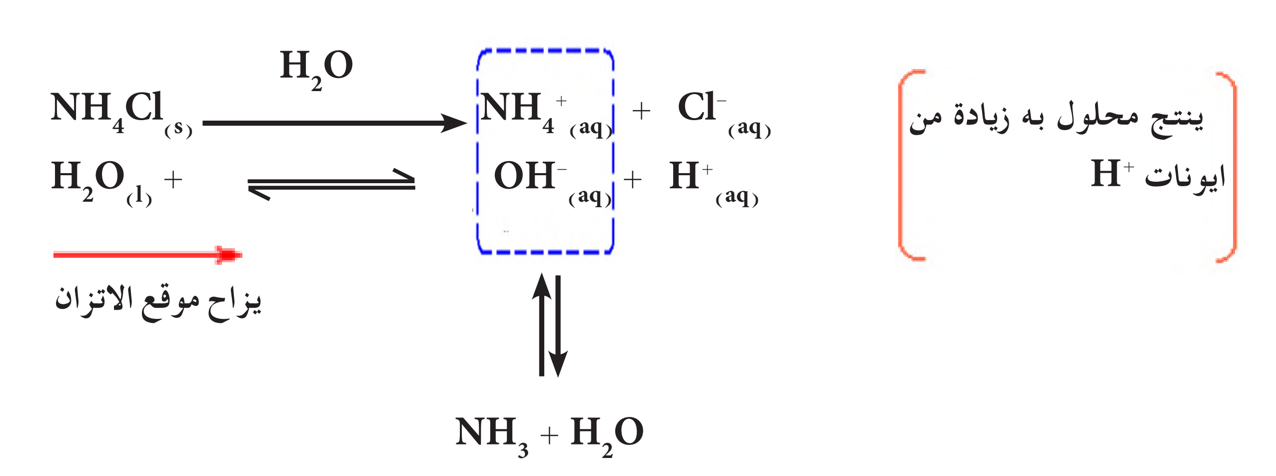
تمرين 3-10

احسب تركيز أيون الهيدروكسيد للمحلول المائي لملح سيانيد البوتاسيوم KCN، $K_a(HCN) = 4.9 \times 10^{-10}$، تركيزه 0.1 mole/L. هل المحلول حامضي أم قاعدي؟

ج : 1.43×10^{-3} M والملح قاعدي.

3-6-3 أملاح لقواعد ضعيفة وحوامض قوية

يتضمن النوع الثاني من تفاعلات التحلل المائي تفاعل الايون الموجب للملح (العائد في الاصل للقاعدة الضعيفة) مع الماء لتكوين جزيئات القاعدة الضعيفة غير المتفككة إضافة الى ايونات H^+. يؤدي هذا التفاعل الى اختلال في التوازن الموجود بين أيونات H^+ و OH^- في الماء وبالنتيجة الى زيادة في $[H^+]$ وجعل هذا النوع من المحاليل حامضية. فعند ذوبان ملح كلوريد الامونيوم NH_4Cl (ملح ناتج عن تفاعل قاعدة ضعيفة NH_3 مع حامض قوي HCl)، فانه يتفكك بشكل تام كالاتي:



يتفاعل ايون الامونيوم NH_4^+ (الحامض القرين للقاعدة الضعيفة NH_3) مع ايونات OH^- لتكوين جزيئات NH_3 غير المتفككة وجزيئات H_2O. يستهلك هذا التفاعل ايون OH^- من وسط التفاعل ولذلك تتأين جزيئات H_2O لتعويض النقص مما يؤدي الى تكون زيادة في كمية H^+ ويصبح المحلول بذلك حامضيا.

ملح مشتق من
قاعدة ضعيفة - حامض قوي
↓
محلول مائي حامضي

يمكن كتابة معادلة واحدة تمثل محصلة التفاعلات السابقة لوصف عملية التحلل المائي لايون الامونيوم NH_4^+ كالاتي:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

$$K_h = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_b}$$

ويمكن البرهنة على ان $K_h = \frac{K_w}{K_b}$، حيث ان K_b هو ثابت تاين القاعدة الضعيفة. كما ويمكن كتابة معادلة عامة تمثل عملية التحلل المائي لهذا

النوع من الاملاح كالاتي :

$$M^+ + H_2O \rightleftharpoons MOH + H^+$$

$$K_h = \frac{[MOH][H^+]}{[M^+]} = \frac{K_w}{K_b}$$

حيث ان $[MOH]$ يمثل تركيز القاعدة الضعيفة و $[H^+]$ تركيز الحامض القوي ويمثل $[M^+]$ تركيز الملح غير المتحلل مائيا (التركيز الابتدائي للملح) . وبما ان $[MOH]$ و $[H^+]$ تكون متساوية في محلول الملح النقي لانها متكونة نتيجة لعملية التحلل المائي لجزيئات الملح ، فلمحلول يكون التركيز المولاري للملح فيه يساوي c M :

$$K_h = \frac{[H^+]^2}{[M^+]} = \frac{[H^+]^2}{c} = \frac{K_w}{K_b}$$

ومنه نحصل على العلاقة الاتية :

$$[H^+] = \sqrt{c \times \frac{K_w}{K_b}}$$

وبأخذ سالب اللوغارتم للطرفين ينتج :

$$pH = \frac{1}{2}[pK_w - pK_b - \log c]$$

حيث يمثل K_b ثابت تفكك القاعدة الضعيفة التي اشتق منها الملح .

مثال 3-12

كم هي قيمة pH محلول كلوريد الامونيوم تركيزه 0.2 mole / L؟ اذا علمت أن قيمة ثابت تفكك القاعدة الضعيفة $K_b(NH_3) = 1.8 \times 10^{-5}$.

الحـل :

يتطلب إيجاد قيمة pH المحلول معرفة ثابت تفكك القاعدة الضعيفة K_b وثابت الحاصل الايوني للماء K_w ، ثم تحسب قيمة pH محلول هذا الملح باستخدام العلاقة الاتية :

$$pH = \frac{1}{2}[pK_w - pK_b - \log c]$$

$$pH = \frac{1}{2}[-\log K_w + \log K_b - \log c]$$

$$pH = \frac{1}{2}[-\log(1.0 \times 10^{-14}) + \log(1.8 \times 10^{-5}) - \log 0.2]$$

$$pH = \frac{1}{2}(14 - 4.74 - (-0.7)) = 4.98$$

تمرين 3-11

احسب قيمة pOH لمحلول نترات الامونيوم بتركيز $(pK_b\ (NH_3) = 4.74)$ 0.5 M . هل المحلول حامضي ام قاعدي؟

ج : 9.22 المحلول حامضي

3-7 تأثير الايون المشترك Common Ion Effect

درسنا المحاليل المائية للالكتروليتات الضعيفة (الحوامض والقواعد) وتعرفنا على سلوكها عندما يشكل الالكتروليت الضعيف المذاب الوحيد في المحلول، أما في هذا الجزء فسندرس سلوك محلول مائي يحوي على مذابين (احدهما الالكتروليت الضعيف) يتشابهان في احتوائهما على ايون مشترك. فمن المعلوم ان تركيز أيون معين في محلول ما يمكن ان يزيد باضافة مركب الى المحلول ينتج بتفككه هذا الايون. ويدعى هذا الايون الموجود أصلا في المحلول والذي نتج ايضا من المركب المضاف بالايون المشترك.

وسوف نركز اهتمامنا في هذه المرحلة على الحالة التي يكون فيها المركب الموجود أصلا في المحلول الكتروليتا ضعيفا والمركب المضاف هو الكتروليت قوي، حيث ينتج من عملية الاضافة زيادة ملحوظة في تركيز الايون المقصود في المحلول عند مقارنته مع تركيز الايون الناتج تفكك الالكتروليت الضعيف عند وجوده لوحده في المحلول، و تؤدي هذه العملية الى حصول اختلال في اتزان المحلول وبالتالي إزاحة اتزان المحلول الى موقع جديد.

فعند اجراء تغير على محلول لالكتروليت ضعيف وذلك باضافة كمية من احد ايوناته من مصدر خارجي، فان ذلك يؤدي الى تقليل تأين الالكتروليت الضعيف، وهذه الظاهرة هي نتيجة مباشرة لقانون فعل الكتلة على الاتزان الايوني للمحلول الالكتروليتي وتدعى بتاثير الايون المشترك والتي هي حالة خاصة من قاعدة لو شاتليه.

مثال 3-13

ما التاثير الذي تحدثه اضافة 8.2 g (0.1 mole) من ملح خلات الصوديوم CH_3COONa الى لتر واحد من محلول حامض الخليك بتركيـــز 0.1 mole/L على تركيز أيون H^+ عند 25 °C؟ علمـــــاً بأن $K_a\,(CH_3COOH) = 1.8 \times 10^{-5}$.

الحـــــل :

تكتب معادلات تفكك الالكتروليت الضعيف (حامض الخليك) والملح المضاف(خلات الصوديوم) ويبين عليها التراكيز المولارية للاصناف عند حالة الاتزان وكما يأتي:

$$CH_3COOH_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

(التراكيز الابتدائية)	0.1 M	0	0
(التراكيز عند حالة الاتزان)	(0.1−x) M	x M	x M

$$CH_3COONa_{(s)} \longrightarrow Na^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

(التراكيز الابتدائية)	0.1 M	0	0
(التراكيز بعد التفكك)	0	0.1 M	0.1 M

أيون مشترك

تظهر معادلات التفكك ان ايون الخلات هو أيون مشترك في هذا المحلول لان له مصدرين، أحدهما تفكك حامض الخليك (الكتروليت ضعيف) والاخر من تفكك خلات الصوديوم (الكتروليت قوي). يحسب تركيز هذا الايون في المحلول عند حالة الاتزان بجمع التراكيز الناتجة من تفكك المركبين.

لايجاد تاثير اضافة الايون المشترك يحسب تركيز أيون H^+ في محلول 0.1 M حامض الخليك قبل أضافة خلات الصوديوم وكما ياتي:

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(x)(x)}{(0.1 - x)}$$

وباستعمال التقريب نحصل على:

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(x)}{(0.1)}$$

$$x^2 = (0.1) \times (1.8 \times 10^{-5}) = 1.8 \times 10^{-6}$$

$$x = \sqrt{1.8 \times 10^{-6}} = 1.3 \times 10^{-3}$$

$$[H^+] = 1.3 \times 10^{-3}\ mol/L$$

ثم يحسب تركيز أيون H^+ في محلول الحامض بعد أضافة خلات الصوديوم (اي بوجود تأثير الأيون المشترك) وكما ياتي:

يصبح تركيز ايون الخلات في المحلول بعد اضافة خلات الصوديوم (يتفكك بشكل تام) يساوي $(0.1 + x')$ M ولكون قيمة x' تكون صغيرة جدا لان أيون الخلات الناتج من الملح يقلل من تاين الحامض لذلك يستعمل التقريب لايجاد تركيز ايون H^+ في هذا المحلول.

تمرين 3−12

ماهو التاثير الناتج من اضافة 26.75 g (0.5 mol) من ملح كلوريد الامونيوم الى لتر واحد من محلول الامونيا بتركيز 0.1 M على درجة تفكك القاعدة؟ اذا علمت ان ثابت تفكك القاعدة الضعيفة $K_b(NH_3) = 1.8 \times 10^{-5}$.

ج: درجة تفكك القاعدة اكبر بمقدار 360.

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$= \frac{(x')(0.1 + x')}{(0.1 - x')} = \frac{(x')(0.1)}{(0.1)}$$

$$x' = 1.8 \times 10^{-5}\ mol/L = [H^+]$$

وعند مقارنة تركيز ايون $[H^+]$ في محلول الحامض قبل اضافة الملح وبعد اضافته (بوجود تاثير الايون المشترك) يتبين ان التركيز قد انخفض من 1.3×10^{-3} mole/L الى 1.8×10^{-5} mole/L، وهذا بسبب نقصان تفكك حامض الخليك نتيجة لاضافة ملح خلات الصوديوم لوجود ايون مشترك بين المركبين(ايون الخلات) .

8-3 المحاليل المنظمة(محاليل بفر) Buffer Solutions

يمكن حساب قيم الـ pH لمحاليل الحوامض و القواعد القوية بسهولة من معرفة تراكيزها المولارية، فقيمة pH لـ 10^{-4} M من محلول حامض الهيدروكلوريك تساوي 4 ولكن هذه القيمة تكون حساسة جدا (تتغير بشكل كبير) حتى عند اضافة كمية صغيرة جدا من مادة قاعدية الى محلول الحامض، وينطبق الشيء نفسه على محاليل القواعد القوية. ومن ناحية اخرى، تكون قيم الـ pH بمحاليل المائية لملح كلوريد الصوديوم و ملح خلات الامونيوم بتراكيز 1 M مثلا تساوي 7 تقريبا (لماذا؟)، ولكن يختلف سلوك هذين المحلولين بشكل واضح عند إضافة كمية صغيرة من حامض قوي أو قاعدة قوية اليهما، حيث تؤدي إضافة 1 mL من محلول حامض HCl بتركيز 1.0 M الى لتر واحد من محلول الملح الى تغير pH محلول NaCl الى pH = 3.0 بينما تتغير قيمة pH محلول CH_3COONH_4 بشكل صغيرجدا .

تبدي الكثير من المحاليل سلوك الايون المشترك، ولكن هناك حالتين هما الاكثر شيوعا :

1. محلول مكون من حامض ضعيف وأحد أملاح هذا الحامض الذائبة (مثل CH_3COOH زائداً CH_3COONa).
2. محلول مكون من قاعدة ضعيفة وأحد أملاح هذه القاعدة الذائبة (مثل NH_3 زائداً NH_4Cl).

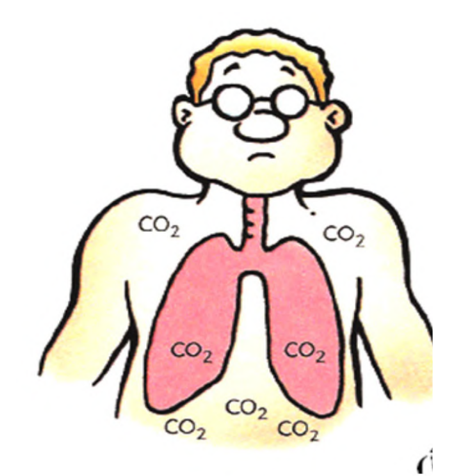
ففي التفاعلات التي تجرى في المختبرات العلمية و في كثير من العمليات الصناعية اضافة الى العمليات التي تجري داخل اجسام الكائنات الحية (النباتات والحيوانات)، تكون هناك حاجة للمحافظة على قيمة الـ pH ثابتة دون تغير على الرغم من اضافة كميات قليلة من حوامض اوقواعد. فعلى سبيل المثال، تكون معظم العمليات الحيوية داخل جسم الانسان حساسة جدا لقيمة pH سوائل الجسم كنقل الاوكسجين بوساطة الهيموكلـــوبين وكذلك فعالية الانزيمات في الخلايا، فلذلك تستعمل أجسامنا خليطاً من المركبات تدعى نظام بفري (نظام مانع لتغير الـ pH) للمحافظة على قيمة الـ pH ضمن مدى محدود لاتسمح بتجاوزه. تدعى قابلية المحلول على مقاومة التغير في تركيز ايون H^+ عند اضافة كمية قليلة من حامض قوي او قاعدة قوية بفعل البفر اوالسلوك البفري (Buffer action)، ويدعى المحلول الذي يمتلك هذه الخاصية (القابلية على مقاومة التغير في تركيز ايون H^+ عند اضافة حامض او قاعدة) بمحلول بفر (او محلول منظم).

تتكون محاليل البفر عادة من مكونين اثنين، احدهما يمكنه التفاعل مع القاعدة المضافة للمحلول ويعادلها بينما يعادل المكون الثاني كمية الحامض المضافة وبذلك يكون للمحلول فعل البفر. يحضر هذا النوع من المحاليل عادة بمزج حامض ضعيف مع احد الاملاح المشتقة من هذا الحامض الضعيف، او قاعدة ضعيفة مع احد الاملاح المشتقة من القاعدة الضعيفة. فعلى سبيل المثال يمكن تحضير محلول بفر مكون من مزج محلول لحامض الخليك (حامض ضعيف) مع محلول خلات الصوديوم (ملح مشتق من حامض الخليك)، ولفهم كيف يمكن لهذا المحلول الناتج مقاومة التغير في الـ pH ندرس اولا تاثير اضافة كمية من حامض HCl القوي اليه ومقارنة ذلك مع إضافة نفس الكمية من هذا الحامض الى الماء النقي وكما ياتي:

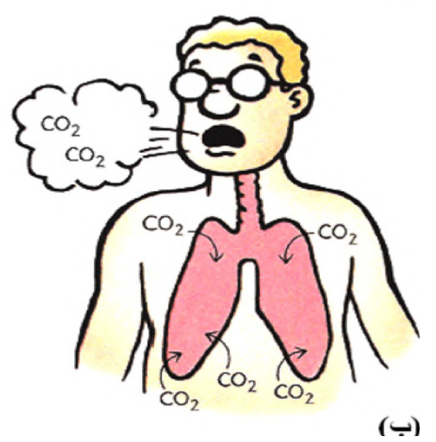
تسبب اضافة كمية صغيرة من حامض قوي الى الماء النقي زيادة كبيرة في تركيز ايون H^+ اي نقصان حاد في قيمة pH المحلول الناتج، بينما لاتؤدي اضافة نفس الكمية من الحامض لمزيج حامض الخليك وخلات الصوديوم، الى زيادة ملحوظة في تركيز ايون H^+ لان هذا الايون لايبقى طليقا في المحلول لانه يتفاعل مع أيون الخلات CH_3COO^- الناتج من تاين خلات الصوديوم لتكوين حامض الخليك (حامض ضعيف قليل التفكك) وبذلك لاتنخفض قيمة pH المحلول بل تبقى ثابتة تقريبا.

هل تعلم

(أ) عند انقطاع التنفس، تزداد كمية CO_2 في الدم ما يؤدي الى زيادة كمية حامض الكاربونيك وانخفاض في قيمة pH الدم،
(ب) عند التنفس بسرعة تقل نسبة CO_2 في مجرى الدم حيث يؤدي ذلك الى نقصان كمية حامض الكاربونيك وارتفاع قيمة pH الدم.



أ)



(ب)



اما عند اضافة كمية صغيرة من قاعدة قوية مثل NaOH الى كمية من الماء فان تركيز ايونات OH^- في المحلول الناتج سوف يزداد بشكل كبير بسبب تفكك القاعدة التام مايؤدي الى ارتفاع قيمة pH المحلول. و عند اضافة نفس الكمية من القاعدة الى المزيج البفري (CH_3COOH مع CH_3COONa) فان ايونات OH^- الناتجة من تفكك القاعدة القوية لايمكنها البقاء في المحلول بل تتفاعل على الفور مع حامض الخليك (تتحد مع ايونات الهيدروجين الناتجة من تفكك حامض الخليك) لتكوين الماء وبذلك لن تتاثر قيمة pH هذا المزيج بشكل ملحوظ.

ويمكن القول مما سبق ان الحامض القوي المضاف والقاعدة القوية المضافة الى محلول البفر قد تعادلت نتيجة لتفاعلها مع مكونات المحلول وان ذلك يعني بقاء قيمة pH المحلول ثابتة لاتتغير، ولكن في الحقيقة عند إضافة HCl نتج من ذلك تكون زيادة من حامض الخليك وهو حامض ضعيف يؤدي زيادة تركيزه في المحلول الى نقصان صغير في قيمة pH المحلول. ومن ناحية اخرى، فاضافة NaOH الى هذا المزيج البفري يؤدي الى تكوين كمية اضافية من ملح خلات الصوديوم وأن زيادة تركيز هذا الملح تؤدي الى ارتفاع طفيف في قيمة pH المحلول (لماذا؟).

ومن ناحية أخرى يمكن دراسة حالة الاتزان الناشئ في المحلول الذي يحوي حامضاً ضعيفاً HA (أو قاعدة ضعيفة) مع الملح المشتق منه MA كالاتي:

$$HA_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$$

$$MA_{(s)} \longrightarrow M^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$$

وهذا يعني انه عند حالة الاتزان تكون:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

او أن

$$[H^+] = K_a \times \frac{[HA]}{[A^-]}$$

ويمكن تبسيط هذه العلاقة (بعد اجراء التقريب)، بفرض ان قيمة $[H^+]$ في المحلول صغيرة جدا (نتيجة لتأثير الايون المشترك الذي يعمل على تقليل تفكك الحامض الضعيف)، ولذلك فتركيز الحامض غير المتفكك عند حالة الاتزان $[HA]$ سوف يكون مساويا لتركيز الحامض الابتدائي (الاصلي) وان تركيز $[A^-]$ عند حالة الاتزان سوف تساوي تركيز الملح فقط. وهكذا يمكن كتابة العلاقة السابقة كالاتي:

$$[H^+] = K_a \times \frac{[acid]}{[salt]}$$

حيث إن [acid] تمثل تركيز الحامض و [salt] هو تركيز الملح، وبأخذ سالب لوغاريتم طرفي المعادلة ينتج:

$$pH = pK_a - \log \frac{[acid]}{[salt]} = pK_a + \log \frac{[salt]}{[acid]}$$

وبنفس الاسلوب يمكن اشتقاق علاقة لوصف حالة الاتزان التي تحصل في محلول مكون من مزيج من قاعدة ضعيفة واحد الاملاح المشتقة منها للحصول على الاتي :

$$[OH^-] = K_b \times \frac{[base]}{[salt]}$$

وأن

$$pOH = pK_b - \log \frac{[base]}{[salt]} = pK_b + \log \frac{[salt]}{[base]}$$

حيث إن [base] تمثل تركيز القاعدة و [salt] هو تركيز الملح.

مثال 3-14

احسب تركيز ايون H^+ و pH لمحلول مكون من مزيج من 0.1 M حامض الخليك و 0.2 M خلات الصوديوم.

الحـــل :

يمكن الاستفادة من العلاقات الرياضية التي توصلنا اليها سابقا، لحساب تركيز ايون H_3O^+ وقيمة pH للمزيج المكون من حامض ضعيف و احد املاحه، وهو بذلك تكون له صفة محلول بفر، اذن :

$$[H^+] = K_a \times \frac{[acid]}{[salt]}$$

وبما أن قيمة $K_a(CH_3COOH) = 1.8 \times 10^{-5}$ وان $[acid] = 0.1$ M و $[salt] = 0.2$ M ينتج ان :

$$[H^+] = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.1}{0.2} = 9.0 \times 10^{-6}$$

ويمكن حساب pH المحلول باستخدام العلاقة :

$$pH = -\log[H^+] = -\log 9.0 \times 10^{-6} = 5.04$$

او بتطبيق العلاقة الاتية مباشرة :

$$pH = pK_a + \log \frac{[salt]}{[acid]}$$

تمرين 3-13

احسب قيمة الاس الهيدروجيني (pH) لمحلول يحتوي على NH_3 بتركيز 0.15 mole / L و NH_4Cl بتركيز 0.3 mole / L، وقارن النتيجة مع قيمة pH محلول الامونيا ذي تركيز 0.15 M. علماً ان $pK_b = 4.74$.

ج : 11.22 ; 8.96

وبما أن قيمة $K_a = -\log K_a$ لذلك فإن pK_a:

$$pH = -\log 1.8 \times 10^{-5} + \log \frac{0.2}{0.1}$$

$$pH = 4.74 + \log 2 = 4.74 + 0.30 = 5.04$$

وهنا يمكن مقارنة قيمة تركيز ايون H^+ وقيمة pH المحسوبة لهذا المحلول (المزيج البفري) مع تلك القيم المحسوبة لمحلول حامض الخليك الذي يكون تركيزه 0.1 M حيث انها ($[H^+] = 1.35 \times 10^{-3}$ M) و ان ($pH= 2.87$) على التوالي.

مثال 3-15

ماذا يجب ان يكون تركيز كلوريد الامونيوم في محلول يحتوي على امونيا ($pK_b = 4.74$) بتركيز 0.1 M لتكون قيمة pH المحلول تساوي 9.0؟

الحـــل :

$$pH + pOH = 14$$

$$pOH = 14 - pH = 14 - 9 = 5$$

فالمحلول الذي قيمة pH فيه تساوي 9.0 تكون قيمة pOH فيه تساوي 5.0. يشكل المحلول المكون من مزيج الامونيا و كلوريد الامونيوم محلول بفر لذلك يمكن الاستفادة من العلاقات الرياضية التي توصلنا اليها سابقا للتعامل معه، فلمزيج مكون من قاعدة ضعيفة مع احد املاحها يمكن الاعتماد على العلاقة الاتية:

$$pOH = pK_b + \log \frac{[salt]}{[base]}$$

$$5.00 = 4.74 + \log \frac{[salt]}{0.1}$$

$$\log \frac{[salt]}{0.1} = 5 - 4.74 = 0.26$$

$$\frac{[salt]}{0.1} = 10^{0.26} = 1.82$$

$$[salt] = 0.1 \times 1.82 = 0.182 \text{ mol/L}$$

تمرين 3-14

ما تركيز حامض الخليك في محلول يحوي اضافة الى الحامض ملح خلات الصوديوم بتركيز 0.3 mol/L اذا علمت ان قيمة pH المحلول كانت تساوي 4.31؟ علماً ان $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$.

ج: 0.81 M

مثال 3-16

احسب قيمة الاس الهيدروجيني (pH) بعد اضافة $1\ mL$ من محلول حامض الهيدروكلوريك تركيزه $10\ M$ الى لتر من محلول بفر مكون من حامض الخليك بتركيز $0.1\ M$ وخلات الصوديوم بتركيز $0.1\ M$.
(ملاحظة: اهمل التغير الذي يحصل في حجم المحلول بعد اضافة الحامض القوي او القاعدة القوية عند حل المثال). علماً ان $pK_a = 4.74$.

الحــل:

يمكن تمثيل المزيج البفري المكون من حامض الخليك وخلات الصوديوم بالمعادلات الاتية:

$$CH_3COOH_{(aq)} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$$

$$CH_3COONa_{(s)} \longrightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + Na^+_{(aq)}$$

1. تحسب كميات (عدد مولات) حامض الخليك وخلات الصوديوم في المحلول (قبل اضافة الحامض القوي) كالاتي:

عدد مولات حامض الخليك في لتر من المحلول $= M_{CH_3COOH} \times V(L)$

$= 0.1\ mol/L \times 1\ L = 0.1\ mol$

عدد مولات خلات الصوديوم في لتر من المحلول $= M_{CH_3COONa} \times V(L)$

$= 0.1\ mol/L \times 1\ L = 0.1\ mol$

2. يتفكك حامض HCl بشكل تام حسب المعادلة الاتية:

$$HCl_{(aq)} \longrightarrow Cl^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$$

لينتج كمية من ايونات H^+ مكافئة لكمية الحامض المضاف

عدد مولات ايون H^+ في لتر من المحلول $= M_{HCl} \times V(L)$

$$= 10\ mol/L \times 1\ mL \times \frac{1\ L}{1000\ mL} = 0.01\ mol$$

تتحد ايونات H^+ الناتجة من تفكك HCl فور تكونها مع مايكافئها من ايونات الخلات لتكوين كمية مكافئة من حامض الخليك.

3. تحسب كميات وتراكيز ايون الخلات و حامض الخليك في المحلول بعد الاضافة كالاتي:

كمية أيون H^+ الناتجة + كمية حامض الخليك قبل الاضافة = كمية حامض الخليك بعد الاضافة

$$= 0.1\ mol + 0.01\ mol$$
$$= 0.11\ mol$$

$$[CH_3COOH] = \frac{n\ (mol)}{V\ (L)} = \frac{0.11\ (mol)}{1\ (L)} = 0.11\ mol / L$$

كمية أيون H^+ الناتجة – كمية خلات الصوديوم قبل الاضافة = كمية خلات الصوديوم بعد الاضافة

$$= 0.1\ mol - 0.01\ mol$$
$$= 0.09\ mol$$

$$[CH_3COO^-] = \frac{n\ (mol)}{V\ (L)} = \frac{0.09\ (mol)}{1\ (L)} = 0.09\ mol / L$$

4. تطبق المعادلة الخاصة بحساب قيمة pH محلول بفر كالاتي:

$$pH = pK_a + \log \frac{[salt]}{[acid]}$$

$$pH = 4.74 + \log \frac{0.09}{0.11}$$

$$pH = 4.74 + (-0.087) = 4.66$$

تمرين 3-15

احسب قيمة الاس الهيدروجيني (pH) (أ) للتر من محلول بفر مكون من الامونيا بتركيز 0.1 M ، وكلوريد الامونيوم بتركيز 0.1 M، (ب) لنفس محلول بفر لكن بعد أضافة 1 mL من محلول حامض الكبريتيك تركيزه 10 M، ثم احسب مقدار التغير الحاصل في قيمة pH وناقش النتيجة. علماً ان $pK_b =$ 4.74 (أهمل التغير الذي يحصل في حجم المحلول بعد أضافة الحامض القوي او القاعدة القوية عند حل المثال).

ج : أ- 9.26 ; ب- 9.06

والتغير في $\Delta pH = -0.2$

3-9 الذوبانية وثابت حاصل الذوبان Solubility and Solubility Product

يُعَدُّ ذوبان المواد الصلبة في الماء من العمليات المهمة في الكيمياء، حيث تعتمد قابلية ذوبان أي مادة أيونية (مثل الاملاح) في الماء على الفرق في مقدار الطاقة اللازمة لكسر الاواصر الرابطة بين الايونات المكونة للمادة ومقدار ما ينتج من طاقة نتيجة لانتشار هذه الايونات في الماء و تميؤها، وعلى هذا الاساس تختلف المواد في قابلية ذوبانها في الماء.

لقد درسنا في هذا الفصل سلوك المواد قابلة الذوبان في الماء، ولكن هناك مواد اخرى شحيحة الذوبان (قليلة الذوبان جدا) تخضع عملية ذوبانها في الماء الى حالة اتزان تنشأ بين الجزء الصلب (غير الذائب أو غير المتفكك) وبين

الايونات الناتجة من تفككها حيث يدعى هذا المحلول بالمحلول المشبع للمادة، ويمكن وصف عملية ذوبان مركب أيوني صلب (AB) شحيح الذوبان في الماء كما يأتي :

$$AB_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^+_{(aq)} + B^-_{(aq)}$$

ويعبر عن ثابت الاتزان (K_{eq}) لهذه العملية بالعلاقة الاتية :

$$K_{eq} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB][H_2O]}$$



عند خلط محلول كبريتيد الامونيوم مع محلول نترات الكادميوم يتكون راسب اصفر هو كبريتيد الكادميوم.

$$(NH_4)_2S_{(aq)} + Cd(NO_3)_{2(aq)} \downarrow CdS_{(s)} + 2NH_4NO_{3(aq)}$$

يستعمل ملح كبريتيد الكادميوم شحيح الذوبان لاعطاء اللون الاصفر في صنع الاصباغ الزيتية التي يستعملها الرسامون.



ولكون المركب شحيح الذوبان في الماء لذلك، يمكن اعتبار قيمة [AB] تبقى ثابتة لاتتغير تقريبا نتيجة لعملية تفكك جزء صغير جدا منه، وكذلك فكما هو معلوم يمكن اعتبار قيمة [H_2O] ثابتة أيضا في أثناء العملية لكون الماء هو المذيب، وعلى هذا الاساس يمكن كتابة العلاقة السابقة كالاتي :

$$K_{sp} = [A^+][B^-]$$

حيث أن

$$K_{sp} = K_{eq}[AB][H_2O]$$

تدعى القيمة K_{sp} بثابت حاصل الذوبان، وهي قيمة ثابتة عند ثبوت درجة الحرارة وتستعمل بشكل كبير للتعبير (او قياس) مقدار ذوبانية الاملاح شحيحة الذوبان في الماء حيث تتناسب ذوبانية المركب طرديا مع قيمة ثابت حاصل الذوبان. وبشكل عام يمكن تعريف ثابت حاصل الذوبان لمركب ايوني شحيح الذوبان على انه حاصل ضرب التراكيز المولارية (للأيونات المكونة للمركب) عند حالة الاتزان (تسمى في المحاليل المائية المشبعة بالذوبانية المولارية s) كل مرفوع لاس مساو لعدد الايونات في المعادلة الكيميائية الموزونة التي تعبر عن تفكك المركب. اما الذوبانية المولاريـــة s للملح شحيح الذوبان هي عدد مولات الملح التي تذوب في لتر واحد من المحلول المشبع للملح (اي عند حالة الاتزان بين المادة الصلبة ومحلول المادة).

ان تعبير ثابت حاصل الاذابة للاملاح احادية ـ احادية التكأفئ، مثال AgCl او ثنائي ـ ثنائي التكأفئ مثل $BaSO_4$ و $PbSO_4$ يكون على الشكل الاتي :

$$K_{sp} = s \times s = s^2$$

اما التعبير عن ثابت حاصل الاذابة لملح أحادي ـ ثنائي التكأفئ او ثنائي ـ احادي التكأفئ مثل CaF_2 او $Zn(OH)_2$ فيكون التعبير على الصورة الاتية :

$$K_{sp} = s \times (2s)^2 = 4s^3$$

بينما يكون هذا التعبير لملح ثنائي ـ ثلاثي التكأفئ مثل $Ca_3(PO_4)_2$ على الصورة الاتية :

$$K_{sp} = (3s)^3 \times (2s)^2 = 108\ s^5$$

وتطبيق هذه القواعد فقط عندما يكون الملح الشحيح الذوبان لوحده في حالة الاتزان مع المحلول المشبع .

مثال 3-17

ماهي الذوبانية المولارية لملح كبريتات الرصاص $PbSO_4$ ؟ إذا علمت ان ثابت حاصل الذوبان لهذا الملح $K_{sp} = 1.6 \times 10^{-8}$.

الحـــل :

تكتب اولا معادلة كيميائية موزونة تمثل عملية ذوبان $PbSO_4$:

$$PbSO_{4(s)} \rightleftharpoons Pb^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$$

نفرض أن الذوبانية المولارية لملح $PbSO_4$ تساوي s mole / L ، حيث يلاحظ أن $s = [Pb^{2+}]$ و $s = [SO_4^{2-}]$ ، ذلك لكون ان ذوبان مول واحد من $PbSO_4$ ينتج في المحلول مول واحد من أيونات Pb^{2+} و مول واحد من أيونات SO_4^{2-} . و بالاعتماد على ذلك ، تكتب العلاقة الرياضية للتعبير عن ثابت حاصل الذوبان K_{sp} وكما يأتي :

$$PbSO_{4\,(s)} \rightleftharpoons Pb^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$$

$$\qquad\qquad s\ (mol/L) \qquad s\ (mol/L)$$

$$K_{sp} = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}]$$

$$K_{sp} = s \times s = s^2 = 1.6 \times 10^{-8}$$

$$s = \sqrt{1.6 \times 10^{-8}} = 1.26 \times 10^{-4}\ mol/L$$

مثال 3-18

احسب قيمة ثابت حاصل الاذابة K_{sp} لملح كبريتات الباريوم، اذا علمت أن لتراً واحداً من محلوله المائي المشبع يحوي 0.0025g من ملح $BaSO_4$ الذائب.

الحـــل:

تكتب أولاً معادلة كيميائية موزونة تمثل عملية ذوبان $BaSO_4$، ثم تكتب العلاقة الرياضية للتعبير عن ثابت حاصل الذوبان K_{sp}. ومن قيمة ذوبانية الملح (0.0025 g/L) يمكن حساب الذوبانية المولارية (s mole/L) لهذا الملح وتركيز أيونات الملح في المحلول. وكما هو معلوم ففي المحلول المشبع لهذا الملح، تنشأ حالة اتزان بين الملح الصلب (غير الذائب) والجزء المتفكك منه (الذائب) وكما ياتي:

$$BaSO_{4(s)} \rightleftharpoons Ba^{2+}_{(aq)} + SO_{4(aq)}^{2-}$$

$$K_{sp} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

تحسب الذوبانية المولارية (s) لملح $BaSO_4$ (M = 233 g/mole) وذلك بالاعتماد على ذوبانيته:

الذوبانية المولارية لكبريتات الباريوم (mol/L) s =

$$\text{ذوبانية كبريتات الباريوم (g/L)} \times \frac{1\,(mol)\,BaSO_4}{233\,(g)\,BaSO_4}$$

$$s\,BaSO_4\,(mol/L) = 0.0025\,(g/L) \times \frac{1\,(mol)\,BaSO_4}{233\,(g)\,BaSO_4}$$

$$s\,BaSO_4 = 1.1 \times 10^{-5}\ mol/L$$

وكما تظهر المعادلة الموزونة لذوبان $BaSO_4$ أن تفكك كل جزيء من الملح ينتج أيوناً واحداً Ba^{2+} و أيوناً واحداً من SO_4^{2-}، لذلك:

$$\begin{array}{cccc} BaSO_{4\,(s)} & \rightleftharpoons & Ba^{2+}_{(aq)} & + \quad SO_{4(aq)}^{2-} \\ 1.1 \times 10^{-5}\,M & & 1.1 \times 10^{-5}\,M & \quad 1.1 \times 10^{-5}\,M \end{array}$$

وهذا يعني أنه في المحلول المائي المشبع لهذا الملح يكون $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-5}\,M$، وبتعويض هذه القيم في العلاقة الرياضية للتعبير عن ثابت حاصل الذوبان K_{sp} ينتج:

$$K_{sp} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = (1.1 \times 10^{-5})(1.1 \times 10^{-5}) = 1.2 \times 10^{-10}$$

تمرين 3-16

اذا علمت أن لتراً واحداً من المحلول المشبع لكرومات الفضة Ag_2CrO_4 (M = 332 g/mol) يحوي 0.0215 g من الملح، احسب ثابت حاصل الذوبان لهذا الملح.

ج: 1.09×10^{-12}

تمرين 3-17

احسب الذوبانية المولارية و الذوبانية بدلالة (g/L) لملح كلوريد الفضة AgCl (M =143.5 g/mol) في محلوله عند حالـــة الاتزان، اذا علمـــــــت ان $K_{sp}(AgCl) = 1.8 \times 10^{-10}$.

ج: $1.3 \times 10^{-5}\,mol/L$

$1.93 \times 10^{-3}\,g/L$

يُعَدُّ ثابت حاصل الاذابة K_{sp} مقياس لمدى ذوبانية المركبات شحيحة الذوبان، كما أنه يُعَدُّ مقياساً لعملية الترسيب، فمن خلال معرفة قيم حاصل الإذابة نعرف على مراحل عملية الترسيب للمواد ومدى اكتمال ترسيب مادة معينة من عدمه. فعندما يكون حاصل ضرب تراكيز أيونات الراسب في محلول أكبر من قيمة ثابت حاصل الإذابة للراسب، تبدأ عملية الترسيب وذلك باتحاد ايونات الراسب (كلٌ مرفوع الى أُس مساوٍ الى عدد مولاتهِ في المعادلة الموزونة) لتكوين جزيئاته غير المتفككة والتي تنفصل عن المحلول على شكل مادة صلبة (راسب)، اما عندما يكون حاصل ضرب تراكيز أيونات الراسب المشار اليها في محلول أصغر من قيمة ثابت حاصل الإذابة للراسب تبدأ عملية ذوبان جزيئات الراسب. وعندما يتساوى ثابت حاصل الإذابة مع حاصل ضرب التراكيز فإن المحلول يصبح مشبعاً وهذا يعني الوصول الى حالة اتزان بين عمليتي ذوبان الراسب وإعادة ترسيبه.

تمرين 3-18

احسب (pH) لمحلول حامض الكبريتيك بعد اضافة 1ml منه الى لتر من محلول مشبع $PbSO_4$ لتغيير ذوبانية المحلول المشبع من 1.26×10^{-4} M الى 3.2×10^{-6} M ؟

ج : $pH = 2$

مثال 3-19

اذا علمت ان تركيز ايون الفلوريد F^- في محلول يساوي 2×10^{-2} M. احسب ادنى تركيز من ايون الكالسيوم يكون لازماً وجوده في المحلول لبدء ترسب ملح فلوريد الكالسيوم CaF_2 ($K_{sp} = 4.9 \times 10^{-11}$).

الحــل:

تكتب اولا معادلة كيميائية موزونة تمثل تفكك ملح فلوريد الكالسيوم ثم تكتب العلاقة الرياضية للتعبير عن ثابت حاصل الذوبانية:

$$CaF_{2(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(aq)} + 2F^-_{(aq)}$$

تبدأ عملية ترسيب اي ملح شحيح الذوبان عندما يكون حاصل ضرب التراكيز المولارية لايونات الراسب في المحلول كل مرفوع الى اس مساوٍ لعدد مولاته في معادلة تفكك الملح الموزونة (الحاصل الايوني) اكبر (او حتى عندما يبلغ حاصل ضرب بالكاد قيمة مساوية لقيمة K_{sp} ويقصد بذلك حالة الاتزان بين الايونات في المحلول والراسب الصلب المتكون). لذلك يمكن حساب ادنى قيمة لتركيز ايون الكالسيوم في محلول يكون تركيز ايون الفلوريد فيه يساوي 2×10^{-2} M. من حالة الاتزان وكالاتي:

$$K_{sp} = (x\ M) \times (2 \times 10^{-2}\ M)^2$$

$$4.9 \times 10^{-11} = (x) \times (2 \times 10^{-2}\ M)^2$$

$$x = 1.23 \times 10^{-7}\ M$$

تمرين 3-19

ما هي اقل دالة حامضية (pH) لمحلول يحوي ايون الحديد (III) بتركيزيساوي 2×10^{-10} M، التي اذا تم الوصول اليها او تجاوزها يبدأ راسب هيدروكسيد الحديد (III) بالظهور في المحلول، علماً أن Ksp لهيدروكسيد الحديد (III) تساوي 5×10^{-38}.

ج : 4.8

3-9-1 العوامل المؤثرة على الذوبانية

هناك عدد كبير من العوامل التي تؤثر على ذوبانية الرواسب (تسبب في زيادتها او نقصانها)، ومن اهم تلك العوامل هي درجة الحرارة و تأثير الايون المشترك و تاثير الاس الهيدروجيني pH.

1. تاثير درجة الحرارة

سبق أن تمت الاشارة الى أن عملية ذوبان أي مادة تصاحبها امتصاص طاقة للتغلب على قوى الترابط بين مكونات المادة المذابة والتي تحصل عليها من انتشار و تميؤ مكونات المادة بعدد التفكك (التأين) في الوسط المائي مايؤدي في معظم الاحيان الى ارتفاع او انخفاض في درجة حرارة المحلول تبعا للفرق بين الطاقة الممتصة والطاقة المتحررة (راجع فصل الثرموداينميك). وفي الواقع العملي، تزداد ذوبانية معظم المواد شحيحة الذوبان بزيادة درجة الحرارة ولكن يختلف مقدار هذه الزيادة من مادة الى اخرى.

2. تأثير الايون المشترك

كما سبق أن تعلمنا، انه يمكن الاستفادة من قاعدة لو شاتليه لاستنتاج ان ذوبانية اي الكتروليت ضعيف (مثل الملح شحيح الذوبان) تنخفض عند وجود زيادة من ايونات مشتركة لهذه المادة في المحلول، ويمكن من الناحية العملية الاستفادة من هذه الظاهرة في التحكم بعملية ذوبان الرواسب (المواد شحيحة الذوبان).

مثال 3-20

ماهي الذوبانية المولارية للملح يودات الباريوم $Ba(IO_3)_2$ $(K_{sp} = 1.57 \times 10^{-9})$ (أ) في الماء النقي، (ب) في محلول يودات البوتاسيوم KIO_3 بتركيز $0.02\ mole/L$؟ ثم قارن النتائج.

الحـــل:

(أ) تكتب أولا معادلة كيميائية موزونة تمثل عملية ذوبان $Ba(IO_3)_2$، ثم تكتب العلاقة الرياضية للتعبير عن ثابت حاصل الذوبان K_{sp}، وتحل المسألة باتباع نفس الخطوات التي تعلمناها في الامثلة السابقة.

نفرض ان s = الذوبانية المولارية لملح $Ba(IO_3)_2$ في الماء النقي

$$Ba(IO_3)_{2\,(s)} \rightleftharpoons Ba^{2+}_{(aq)} + 2IO^{-}_{3\,(aq)}$$

$$s\,M \qquad\qquad s\,M \qquad 2s\,M$$

$$K_{sp} = [Ba^{2+}][IO_3^{-}]^2 = (s)(2s)^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

تمرين 3-20

محلول حجمه لتر يحتوي 0.001mole من كل من ايونات Fe^{3+} و Al^{3+} اضيفت اليه كمية من محلول NaOH، بين رياضياً ايهما يترسب اولاً $Al(OH)_3$ أو $Fe(OH)_3$ ولماذا؟ علماً بأن

$K_{sp}\ Al(OH)_3 = 3.5 \times 10^{-34}$

$K_{sp}\ Fe(OH)_3 = 5 \times 10^{-38}$

ج: يترسب اولاً $Fe(OH)_3$

وبحل المعادلة لايجاد قيمة s (الذوبانية المولارية) ينتج :

$s = 7.3 \times 10^{-4}$ mol/L

وهذا يعني ان الذوبانية المولارية لملح $Ba(IO_3)_2$ في الماء النقي تساوي 7.3×10^{-4} M.

(ب) يعتبر ملح KIO_3 الكتروليت قوي يتفكك بشكل تام لذلك فان تركيز ايون IO_3^- في محلوله المائي يحسب كالاتي :

$$KIO_{3(s)} \longrightarrow K^+_{(aq)} + IO^-_{3(aq)}$$
$$0.02\ M \qquad 0.02\ M \qquad 0.02\ M$$

نفرض ان y = الذوبانية المولارية لملح $Ba(IO_3)_2$ في محلول KIO_3 الذي تركيزه 0.02 M.

$$Ba(IO_3)_{2(s)} \rightleftharpoons Ba^{2+}_{(aq)} + 2IO^-_{3(aq)}$$
$$y\ M \qquad y\ M \qquad 2y\ M$$

وبما ان ايون IO_3^- هو ايون مشترك، لذلك فان تركيزه في المحلول $[IO_3^-]$ يساوي حاصل جمع 0.02 mole/L (تركيزه الناتج من التفكك التام لملح KIO_3) و 2y mole/L (التركيز الناتج من التفكك الجزئي لملح $Ba(IO_3)_2$)، اي يساوي (0.02 + 2y) mole/L، لذلك :

$$K_{sp} = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2 = (y)(0.02 + 2y)^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

ولتبسيط حل هذه المعادلة لايجاد قيمة y، يمكن افتراض ان كمية ايون IO_3^- في المحلول الناتجة من تفكك ملح $Ba(IO_3)_2$ شحيح الذوبان هي صغيرة جدا مقارنة مع تلك الناتجة من ذوبان KIO_3 (خصوصا مع وجود تاثير للايون المشترك) اي ان $0.02 >> 2y$، لذلك فان $(0.02 + 2y) \approx 0.02$ mol/L.

$$K_{sp} = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2 = (y) \times (0.02)^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

$y = 3.9 \times 10^{-6}$ mol/L

وهذا يعني ان الذوبانية المولارية لملح $Ba(IO_3)_2$ في محلول يودات البوتاسيوم KIO_3 ذو تركيز 0.02 mole/L تساوي 7.3×10^{-4} M.

يلاحظ من النتائج، ان ذوبانية ملح $Ba(IO_3)_2$ في الماء المقطر اكبر بكثير مما هي عليه في محلول KIO_3 (اي بوجود الايون المشترك) ويمكن حساب نسبة ذوبانية هذا الملح في الوسطين المائيين المختلفين كالاتي :

تمرين 3-21

محلول من نترات الفضة تركيزه 0.01M وحجمه 20ml أضيف الى 80ml من محلول 0.05M كرومات البوتاسيوم (K_2CrO_4) بين هل تترسب كرومات الفضة؟ علماً أن

$K_{sp}\ Ag_2CrO_4 = 1.1 \times 10^{-12}$

ج : نعم يحصل ترسيب

تمرين 3-22

قيمة ثابت حاصل الاذابة لملح فلوريد المغنيسيوم MgF_2 تساوي $K_{sp} = 6.5 \times 10^{-9}$. (أ) احسب الذوبانية المولارية لهذا الملح في الماء النقي، (ب) احسب الذوبانية المولارية لهذا الملح في محلول فلوريد الصوديوم NaF (الكتروليت قوي) تركيزه 0.1 mole/L، ثم قارن النتيجتين.

ج : أ- 1.18×10^{-3} M

ب- 6.5×10^{-7} M

تقل قابلية الذوبان



$$\frac{\text{الذوبانية المولارية في الماء النقي}}{\text{الذوبانية المولارية في محلول يودات البوتاسيوم}} = \frac{7.3 \times 10^{-4}\ mol/L}{3.9 \times 10^{-6}\ mol/L} \approx \frac{187}{1}$$

اي ان الذوبانية المولارية لملح $Ba(IO_3)_2$ في محلول يودات البوتاسيوم KIO_3 الذي تركيزه $0.02\ mole/L$ هي اقل تقريبا بمقدار 187 مرة من ذوبانيته في الماء النقي.

3. تأثير الاس الهيدروجيني

تعتمد ذوبانية الكثير من المواد على تركيز ايون H^+ في المحلول، ومن اهم تلك المواد هي التي يشكل ايون الهيدروجين او ايون الهيدروكسيد احد مكوناتها مثل هيدروكسيد المغنيسيوم $Mg(OH)_2$، حيث يتغير مقدار ذوبانية هذه المواد مع تغير قيمة pH للمحلول ومن خلال تاثير الايون المشترك.

$$Mg(OH)_{2(s)} \rightleftharpoons Mg^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$$

فاضافة حامض (زيادة تركيز ايون H^+) الى المحلول المشبع لهذا المركب يؤدي الى اتحاد ايونات H^+ مع ايونات الهيدروكسيد لتكوين جزيئات الماء وهذا يؤدي الى اختلال في عملية الاتزان الممثلة بالمعادلة السابقة، ولتعويض النقص الحاصل في ايونات OH^- تتفكك مزيد من جزيئات المركب (اي زيادة ذوبانيته). اما عند اضافة قاعدة (ايونات OH^-) الى المحلول المتزن لهذا المركب فان ذلك يؤدي الى تقليل الذوبانيه من خلال تاثير الايون المشترك.

مثال 3-21

احسب الذوبانية المولارية لهيدروكسيد المغنيسيوم ($K_{sp} = 1.8 \times 10^{-11}$) في محلول مائي ثبتت درجة حموضته عند $pH = 10.5$.

الحــل:

(أ) يحسب تركيز أيون H^+ في المحلول المائي الذي درجة حموضته $pH = 10.5$، ثم يحسب بعد ذلك تركيز أيون الهيدروكسيد في المحلول.

$pH = -\log[H^+] = 10.5$

$[H^+] = 10^{-10.5} = 3.2 \times 10^{-11}\ mol/L$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{3.2 \times 10^{-11}} = 3.1 \times 10^{-4}\ mol/L$$

وهذا يعني ان تركيز ايون الهيدروكسيد في هذا المحلول يساوي $3.1 \times 10^{-4}\ mole/L$ ، وبعد كتابة المعادلة الكيميائية الموزونة التي تمثل عملية ذوبان $Mg(OH)_2$ ، نفرض ان s تساوي الذوبانية المولارية للمركب $Mg(OH)_2$ في محلول قيمة الاس الهيدروجيني له يساوي 10.5 .

$$Mg(OH)_{2(s)} \rightleftharpoons Mg^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$$

$$s\ M \qquad\qquad s\ M \qquad\qquad 3.1 \times 10^{-4}\ M$$

ونعوض الان في العلاقة الرياضية للتعبير عن ثابت حاصل الذوبان K_{sp} كالاتي :

$$K_{sp} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$$

$$[Mg^{2+}][OH^-]^2 = (s)(3.1 \times 10^{-4})^2 = 1.8 \times 10^{-11}$$

$$s = \frac{1.8 \times 10^{-11}}{(3.2 \times 10^{-4})^2} = 1.9 \times 10^{-4}\ mol/L$$

اي ان $1.9 \times 10^{-4}\ M$ تساوي الذوبانية المولارية للمركب $Mg(OH)_2$ في محلول درجة حموضته مثبتة عند $pH = 10.5$.

تمرين 3-23

محلول مشبع من $Mg(OH)_2$ حجمه لتر ومحلول آخر مشبع من $Zn(OH)_2$ حجمه لتر ايضاً . ما عدد مولات NaOH الواجب اضافتها الى احد المحلولين لتصبح ذوبانية المحلولين متساوية علماً بأن :

$K_{sp}\ Zn(OH)_2 = 1.2 \times 10^{-17}$

$K_{sp}\ Mg(OH)_2 = 1.8 \times 10^{-11}$

ج : 0.0035mol

تمرين 3-24

احسب ذوبانية هيدروكسيد الخارصين في محلول ثبتت حامضيته عند (أ) $pH = 6$ ، و(ب) $pH = 9.0$ ، اذا علمت ان $K_{sp}(Zn(OH)_2) = 1.2 \times 10^{-17}$ ، ثم ناقش النتائج .

ج : أ- $0.12\ M$

ب- $1.2 \times 10^{-7}\ M$

تقل قابلية الذوبان

المعادلات الرئيسة

تعريف pK_a

$$pK_a = -\log K_a$$

تعريف pH	رقم الصفحة 120

$$pH = -\log [H^+]$$

تعريف pOH	رقم الصفحة 120

$$pOH = -\log [OH^-]$$

العلاقة بين pH و pOH	رقم الصفحة 121

$$pH + pOH = 14$$

ثابت تفكك الماء K_w	رقم الصفحة 118

$$[H^+][OH^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$

ثابت تحلل الملح المشتق من حامض ضعيف وقاعدة قوية	رقم الصفحة 126

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

ثابت تحلل الملح المشتق من قاعدة ضعيفة وحامض قوي	رقم الصفحة 128

$$K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

قيمة pH لمحلول ملح مشتق من حامض ضعيف وقاعدة قوية	رقم الصفحة 126

$$pH = \frac{1}{2}[pK_w + pK_a + \log c]$$

قيمة pH لمحلول ملح مشتق من قاعدة ضعيفة وحامض قوي	رقم الصفحة 128

$$pH = \frac{1}{2}[pK_w - pK_b - \log c]$$

قيمة pH لمحلول بفر مكون من مزيج لحامض ضعيف مع احد املاحه	رقم الصفحة 134

$$pH = pK_a - \log \frac{[acid]}{[salt]} = pK_a + \log \frac{[salt]}{[acid]}$$

قيمة pOH لمحلول بفر مكون من مزيج لقاعدة ضعيفة مع احد املاحها	رقم الصفحة 134

$$pOH = pK_b - \log \frac{[base]}{[salt]} = pK_b + \log \frac{[salt]}{[base]}$$

المفاهيم الاساسية

الالكتروليت Electrolyte

مادة يكون لمحلولها المائي او لمنصهرها قابلية على التوصيل الكهربائي وذلك لأحتوائه على ايونات موجبة وسالبة.

الالكتروليت الضعيف Weak Electrolyte

مادة تكون قابلية محلولها المائي المخفف للتوصيل الكهربائي ضعيفة.

الحامض الضعيف Weak Acid

حامض لايتأين بشكل تام في محلوله المائي.

القاعدة الضعيفة Weak Base

قاعدة لاتتأين بشكل تام في محلولها المائي.

حامض احادي البروتون

هو الحامض الذي ينتج كل جزيء منه بروتون واحد فقط عند تفككه في الماء ويمكن ان يكون هذا الحامض قوياً او ضعيفاً. ان هذا يعني ان كل جزيء منه يحوي ذرة هيدروجين واحدة قابلة للتأين.

حامض متعدد البروتون

هو الحامض الذي يمكن لكل جزيء منه ان ينتج بروتون او اكثر وعلى مراحل متعددة وغالباً مايكون البروتون الذي ينتج في الخطوة الاخيرة ضعيف (اضعف من البروتونات الناتجة من خطوات التفكك السابقة).

التأين الذاتي للماء

هو تفاعل كيميائي ينتقل فيه بروتون من جزيء ماء الى جزيء آخر ويكون ناتج هذه العملية في الماء النقي تكون اعداد متساوية من ايونات الهيدرونيوم H_3O^+ وايونات الهيدروكسيد OH^-

الاس الهيدروجيني pH

هي طريقة ملائمة لقياس او للتعبير عن تركيز أيون الهيدروجين خصوصاً لتراكيز ايون الهيدروجين الصغيرة التي تكون قيمتها اصغر او تساوي 1 M بدلالة سالب لوغاريتم التركيز المولاري لايون الهيدروجين في المحلول، ويرمز للناتج العددي لهذه القيم بالرمز pH.

التمذوب Solvolysis

هي عملية تفاعل الصنف المذاب مع جزيئات المذيب.

التحلل المائي Hydrolysis

هي عملية تفاعل الصنف المذاب مع جزيئات الماء وذلك عندما يكون الماء هو المذيب.

تأثير الايون المشترك

هي ظاهرة تقليل تفكك الالكتروليت الضعيف الناتجة عن وجود الكتروليت قوي يحوي احد ايونات الالكتروليت الضعيف في نفس المحلول.

درجة التفكك او درجة التأين

هي النسبة بين كمية الصنف المذاب المتفككة عند حالة الاتزان الى كمية الصنف المذاب الكلية.

محلول بفر Buffer Solution

محلول مائي مكون من مزيج لحامض ضعيف مع احد املاحه (القاعدة القرينة للحامض الضعيف) او قاعدة ضعيفة مع احد املاحها (الحامض القرين للقاعدة الضعيفة) ويكون لهذا المزيج القابلية على مقاومة التغير في الاس الهيدروجيني (pH) عند اضافة كمية صغيرة من حامض قوي او قاعدة قوية اليه.

الذوبانية s Solubility

هي عدد مولات المادة التي تذوب في لتر واحد من المحلول المشبع للمادة (اي عند حالة الاتزان بين المادة الصلبة ومحلول المادة).

ثابت حاصل الذوبانية Solubility Product K_{sp}

هي الكمية الناتجة من حاصل ضرب التراكيز المولارية (عند حالة الاتزان) للايونات الناتجة من تفكك المادة شحيحة الذوبان كلاً مرفوع الى أُس مساوٍ لعدد المولات في المادة.

1-3 المعادلة الاتية تبين حالة الاتزان بين جزيئات الماء وأيوناته:

$$2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

أ- هل يتاثر اتزان هذا النظام بتغير درجة الحرارة.

ب- ما قيمة ثابت الحاصل الايوني للماء عند درجة حرارة 25°C، وكم هو تركيز أيون الهيدروجين و تركيز أيون الهيدروكسيد في الماء النقي؟

2-3 جد مقدار التغير في قيمة PH للماء عند اضافة الى لتر منه المحاليل الاتية:

1. 1mL من HCl تركيزه 10M.
2. 1mL من NaOH تركيزه 10M .

ج: 1) $\Delta pH = -5$ 2) $\Delta pH = 5$

3-3 في المحاليل المائية للمواد التالية، هل يكون المحلول حامضياً أو قاعدياً أو متعادلاً؟ ولماذا؟

(أ) NH_4Cl، (ب) Na_2SO_4، (ج) CH_3COOK، (د) CaF_2، (هـ) $MgSO_4$، (و) KCl.

ج: 1×10^{-14}

4-3 ما عدد غرامات CH_3COOH ($M = 60g / mol$) الواجب اضافتها إلى 250 ml من الماء المقطر ليصبح pH المحلول بعد الاضافة 2.7 علماً بإن pka للحامض = 4.74

ج: 3.3g

5-3 اختر الجواب الصحيح:

1. أن عدد مليغرامات يودات الباريوم ($M= 487\ g / mole$ و $K_{sp} = 1.57 \times 10^{-9}$) التي يمكـــــن أن تذوب في 150 mL من الماء النقي هي:

(أ) 34.4 mg

(ب) 44.4 mg

(ج) 53.4 mg.

2. التراكيز المولارية لايونات Na^+ و SO_4^{2-} في محلول مائي من كبريتات الصوديوم تركيزه يســاوي 0.4 M هي:

(أ) $[SO4^{2-}] = 0.4\ M$ و $[Na^+] = 0.4\ M$

(ب) $[SO_4^{2-}] = 0.4\ M$ و $[Na^+] = 0.2\ M$

(ج) $[SO_4^{2-}] = 0.4\ M$ و $[Na^+] = 0.8\ M$.

3. قيم pH و pOH لمحلول 0.05 M هيدروكسيد الصوديوم هي :

أ) pH = 1.3 و pOH = 12.7

ب) pH = 7.0 و pOH = 7.0

ج) pH = 12.7 و pOH = 1.3 .

4. أن قيمة pOH لمحلول نترات الامونيوم المائية بتركيز 0.5 M تساوي :

أ) 7.00 ب) 9.22 ج) 4.78 .

3–6 ما قيمة PH لكل من المحاليل المحضرة باضافة 10ml من HCl تركيزه 0.1M الى :

1. 10mL من NaOH تركيزه 0.1M .
2. 15mL من NaOH تركيزه 0.1M .
3. 10mL من NH_3 تركيزه 0.1M .
4. 15mL من NH_3 تركيزه 0.1M .

علماً ان ثابت تفكك الامونيا 1.8×10^{-5}

ج : 1) pH = 7 2) ΔpH = 12.3

3) pH = 5.28 4) ΔpH = 8.96

3–7 اكمل الفراغات في الجدول الاتي :

محلول	$[H_3O^+]$	$[OH^-]$	pH	pOH
حامض قوي 0.15 M HI				
حامض ضعيف 0.15 M HF				
قاعدة قوية 0.06 M RbOH				
قاعدة قوية 0.05 M $Ca(OH)_2$				
قاعدة ضعيفة 0.75 M NH_4OH				

علماً ان ثابت تفكك الامونيا 1.8×10^{-5} وثابت تفكك فلوريد الهيدروجين 6.5×10^{-4}

3–8 اكمل الفراغات في الجدول الاتي :

رقم المحلول	pOH	$[OH^-]$	pH	$[H_3O^+]$
1			3.84	
2			12.61	
3	2.90			
4	9.47			

9-3 اكمل الفراغات في الجدول الاتي :

pK_{sp}	K_{sp}	الذوبانية	الملح
	6.0×10^{-50}	(mole / L)	Ag_2S
4.06		(g / L)	MgC_2O_4
		1.35×10^{-19} (mole / L)	Sb_2S_3
		0.02 (g / L)	$ZnSO_4$

10-3 اذا علمت ان قيمة K_a لحامض البروبانويك C_2H_5COOH تساوي 1.3×10^{-5} ، ماهي النسبة المئوية لتفكك الحامض في محلوله المائي ذو تركيز $0.65\ M$ ؟ ج : 0.45 %

11-3 ما تركيز الامونيا $[NH_3]$ في المحلول الذي يكون في حالة اتزان مع $[NH_4^+] = 0.01\ M$ و $[OH^-] = 1.2 \times 10^{-5}\ M$ ؟ علماً ان ثابت تفكك الامونيا 1.8×10^{-5} ج : $6.67 \times 10^{-3}\ M$

12-3 احسب كتلة ملح خلات الصوديوم $(M= 82\ g / mole)$ اللازم اضافتها الى لتر واحد من محلول $0.125\ M$ ، حامض الخليك للحصول على محلول بفر تكون قيمة pH له تساوي 4.74 . (ملاحظة : افترض ان اضافة الملح لاتؤدي الى تغير الحجم) . علماً ان ثابت تفكك حامض الخليك 1.8×10^{-5} ج : 10.25 g

13-3 (أ) ماقيمة الاس الهيدروجيني لمزيج بفري مكون من حامض النتروز (HNO_2) $K_a(HNO_2) = 4.5 \times 10^{-4}$ بتركيز $0.12\ M$ ونتريت الصوديوم $NaNO_2$ بتركيز $0.15\ M$ ؟ (ب) احسب قيمة pH المحلول الناتج بعد اضافة 1.0 g من هيدروكسيد الصوديوم $(M = 40\ g / mole)$ الى لتر واحد من محلول البفر. ج : 3.62 ; 3.45

14-3 اذا كانت هناك حاجة لتحضير محلول بفر ذو $pH = 9.0$ من مزج NH_3 مع NH_4Cl . كم يجب ان تكون النسبة بين $\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$ ؟ علماً ان $pK_b = 4.74$ ج : 1.82

15-3 ما ذوبانية $BaSO_2$ في محلول مائي مشبع منه علماً بإن $ksp = 1.6 \times 10^{-10}$ وما ذوبانيته بعد اضافة 1ml من H_2SO_4 تركيزه 10M الى لتر من المحلول المشبع منه . ج : $1.26 \times 10^{-5}\ mol / L$, $1.6 \times 10^{-8}\ mol / L$

16-3 احسب قيمة pH و $[OH^-]$ لمحاليل الاملاح التالية :

(1) $0.1\ M$ سيانيد الصوديوم $NaCN$.

(2) $0.25\ M$ نترات الامونيوم NH_4NO_3.

(3) $0.5\ M$ نترات الصوديوم $NaNO_3$.

علماً ان ثابت تفكك الامونيا 1.8×10^{-5} ، $K_a(HCN) = 4.9 \times 10^{-10}$

3–17 يتأين حامض الخليك في محلوله المائي ذو التركيز $0.01\ M$ بمقدار 4.2% . احسب ثابت تأين الحامض.
ج : 1.76×10^{-5}

3–18 احسب كتلة كلوريد الامونيوم ($M= 53.5\ g/mole$) الواجب اضافتها الى $500\ mL$ من محلول $0.15\ M$ امونيا لجعل قيمة pH المحلول تساوي 9.0 .علماً ان ثابت تفكك الامونيا 1.8×10^{-5}
ج : 7.22g

3–19 احسب الذوبانية المولارية ($mole/L$) والذوبانية بدلالة (g/L) لملح كبريتات الفضة Ag_2SO_4 ($M = 314\ g/mole$ و $pK_{sp} = 4.92$) في (أ) الماء النقي، (ب) محلول $0.15\ M$ كبريتات البوتاسيوم K_2SO_4.

ج : أ- $0.014\ M$; $4.396\ g/L$ ب- $4.4 \times 10^{-3}\ M$; $1.38\ g/L$

3–20 ما عدد غرامات ملح كرومات الفضة Ag_2CrO_4 ($M = 332\ g/mole$) التي يمكن ان تذوب في $100\ mL$ من الماء المقطر؟ علما بأن $K_{sp} = 1.1 \times 10^{-12}$.
ج : $2.161 \times 10^{-3}\ g$

3–21 ما ذوبانية ملح كرومات الباريوم $BaCrO_4$ في محلول يكون فيه تركيز كلوريد الباريوم $BaCl_2$ (الكتروليت قوي) يساوي $0.1\ M$ ؟ اذا علمت ان $K_{sp}(BaCrO_4) = 1.2 \times 10^{-10}$.
ج : $1.2 \times 10^{-9}\ M$

3–22 كم ستكون قيمة pH المحلول الناتج من مزج $20\ mL$ من $0.2\ M$ هيدروكسيد الصوديوم NaOH مع $50\ mL$ من $0.1\ M$ حامض الخليك CH_3COOH ؟ علما بأن $K_a(CH_3COOH) = 1.8 \times 10^{-5}$.
ج : 5.34

3–23 عند إضافة $25\ mL$ من $0.2\ M$ محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH الى $50\ mL$ من $0.1\ M$ محلول حامض الخليك، ماذا ستكون قيمة الاس الهيدروجيني للمحلول الناتج؟
علما بأن $K_a(CH_3COOH) = 1.8 \times 10^{-5}$.
ج : 8.78

3–24 احسب قيمة الـ pH لمحلول ناتج من مزج $26\ mL$ من $0.2\ M$ هيدروكسيد الصوديوم مع $50\ mL$ من $0.1\ M$ حامض الهيدروكلوريك.
ج : 11.42

3–25 كم هي كتلة هيدروكسيد البوتاسيوم ($M = 56\ g/mole$) اللازم اضافتها الى $200\ mL$ من الماء لتصبح قيمة pH المحلول الناتج تساوي 11 ؟
ج : 0.0112 g

3–26 اذا علمت ان النسبة المئوية للتفكك $0.1\ M$ حامض الهيدروسيانيك HCN تساوي 0.01% ، كم هو ثابت تأين هذا الحامض.
ج : 1×10^{-9}

3–27 احسب الذوبانية المولارية ($mole/L$) والذوبانية بدلالة (g/L) لمحلول هيدروكسيد الخارصين $Zn(OH)_2$ ($M=99.4\ g/mol$) عند حالة الاتزان اذا علمت ان $K_{sp}\ (Zn(OH)_2) = 1.2 \times 10^{-17}$.

ج : $1.43 \times 10^{-6} M$; $1.42 \times 10^{-4} g/L$

3–28 احسب قيمة الاس الهيدروجيني لمحلول نتج من تخفيف $1mL$ من $13.6\ M$ حامض الهيدروكلوريك الى لتر بالماء.
ج : 1.866

3–29 ان تركيز أيون الكالسيوم ($M = 40\ g/mole$) في بلازما الدم يساوي $0.1\ g/L$ ، فاذا كان تركيز أيون الاوكزالات فيه يساوي $1 \times 10^{-7} M$ ، هل تتوقع ان تترسب اوكزالات الكالسيوم CaC_2O_4 ($pK_{sp} = 8.64$) ؟
ج : لا يحصل الترسيب

الفصل الرابع

4

تفاعلات التأكسد والاختزال والكيمياء الكهربائية

Redox Reactions and Electrochemistry



بعد الانتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن :

- ☐ يعرف معنى عدد التأكسد والتمييز بينه وبين التكافؤ ، وكيفية حساب عدد التأكسد في المركبات أو الجذور الكيميائية .
- ☐ يوضح معنى التأكسد والاختزال وكيفية موزانة المعادلات الكيميائية التي تشتمل عليهما ويفسر معنى العامل المؤكسد والعامل المختزل .
- ☐ يفهم معنى كل من المصطلحات الآتية :
القطب ، الانود ، الكاثود ، التيار الكهربائي ، معادلة نرنست ، الخلية الكلفانية ، الخلية الالكتروليتية .
- ☐ يدرك تركيب قطب الهيدروجين القياسي واتخاذ جهده كمرجع لقياس جهود الاقطاب القياسية الأخرى .
- ☐ يفهم العمليات التي تحدث في اثناء التحليل والطلاء الكهربائي .
- ☐ يشرح تركيب البطاريات والتفاعلات التي تتم عند أقطابها المختلفة عند قيامها بتوليد التيار الكهربائي .
- ☐ يجد العلاقة بين وزن العنصر المتحرر عند القطب في أثناء التحليل الكهربائي وكمية التيار الكهربائي المار في خلية التحليل وتطبيق قانوني فاراداي .
- ☐ يفسر العلاقة بين جهد الخلية القياسي E°_{cell} والجهد غير القياسي E_{cell} والتغير في الطاقة الحرة القياسية ΔG° وثابت الاتزان K_{eq} .

1-4 مقدمة

تُعَدُّ الكيمياء الكهربائية فرعاً من فروع الكيمياء، تهتم بالتحولات بين الطاقة الكيميائية والطاقة الكهربائية حيث تحصل بعض التفاعلات الكيميائية نتيجة لامرار تيار كهربائي، كما تؤدي بعض التفاعلات الكيميائية الى نشوء تيار كهربائي. والعمليات الكهروكيميائية هي تفاعلات تأكسد واختزال، ويتم فيها انبعاث طاقة بوساطة تفاعل تلقائي، ومن ثم تحويل هذه الطاقة الى طاقة كهربائية. او يتم فيها استخدام الطاقة الكهربائية لانجاز تفاعل غير تلقائي.

إن تصميم واستعمال البطاريات المختلفة وكذلك عمليات الطلاء والترسيب الكهربائي عمليات تعتمد على القوانين المشتقة من الكيمياء الكهربائية واستعمال هذه القوانين يشمل جميع النشاطات والمجالات الصناعية. تُعَدُّ النضيدة (البطارية) المستعملة لتشغيل السيارة اوالراديو اوالمسجل اوالساعة اوبقية الاجهزة الكهربائية مثالاً جيداً على استخدام التفاعلات الكيميائية لتوليد الطاقة. ومن ناحية اخرى تعتبر عملية الطلاء الكهربائي للاوعية والمعدات والاجهزة وكذلك تصنيع الدوائر الالكترونية المطبوعة وعملية تنقية الفلزات وتحضير بعض العناصر مثالاً اخر تستخدم فيها الطاقة الكهربائية الخارجية لانجاز هذا النوع من التفاعلات.

2-4 أعداد التأكسد Oxidation Number

توصف عمليات او تفاعلات التاكسد والاختزال بدلالة اعداد سالبة وموجبة والصفر تُكتب فوق رمز العناصر المشتركة فيها وتسمى اعداد التاكسد او تسمى حالات التاكسد. يمثل عدد التأكسد لكل ذرة موجودة في جزيء مركب الشحنة الكهربائية (عدد الالكترونات) التي تفقدها او تكتسبها تلك الذرة. وفيما يلي القواعد المستخدمة لحساب اعداد التأكسد:

1- عدد التأكسد لأي عنصر غير متحد (عنصر حر) يساوي صفرا.

$$Na,\quad Be,\quad K,\quad Pb,\quad H_2,\quad O_2,\quad P_4 = 0$$

2- عدد التأكسد للايون احادي الذرة يساوي الشحنة على هذا الايون.

$$Li^+,\quad Li = +1,\quad Fe^{3+},\quad Fe = +3,\quad O^{2-},\quad O = -2$$

3- عدد التأكسد للهيدروجين (+1) ما عدا الهيدريدات فيأخذ (-1)

فعدد التأكسد للهيدروجين في الماء H_2O هو (+1)، اما عدد تأكسده في هيدريد الصوديوم NaH فهو (-1).

4- عدد التأكسد للاوكسجين (-2) ما عدا البيروكسيدات فيأخذ (-1)

فعدد التأكسد للاوكسجين في الماء H_2O هو (-2)، اما عدد تأكسده في بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 فهو (-1).

5-

أ- عدد التأكسد لعناصر الزمرة الاولى، زمرة (IA) هو (+1)

Li, Na, K, Rb, = +1

ب- عدد التأكسد لعناصر الزمرة الثانية، زمرة (IIA) هو (+2)

Be, Mg, Ca, Sr = +2

جـ- عدد التأكسد لعناصر الزمرة الثالثة، زمرة (IIIA) هو (+3)

B, Al, Ga, In = +3

6- عدد التأكسد للهالوجينات، (الزمرة السابعة، VIIA) هو (-1) او قد يأخذ قيم موجبة

F, Cl, Br, I = -1

ولاستخراج عدد التأكسد لذرات العناصر الاخرى عند وجودها في الجزيئات والتي لم تذكر في القواعد اعلاه، فيمكن استخدام القاعدتين الاتيتين:

القاعدة الاولى: مجموع اعداد التأكسد لجميع الذرات في مركب متعادل يساوي صفراً.

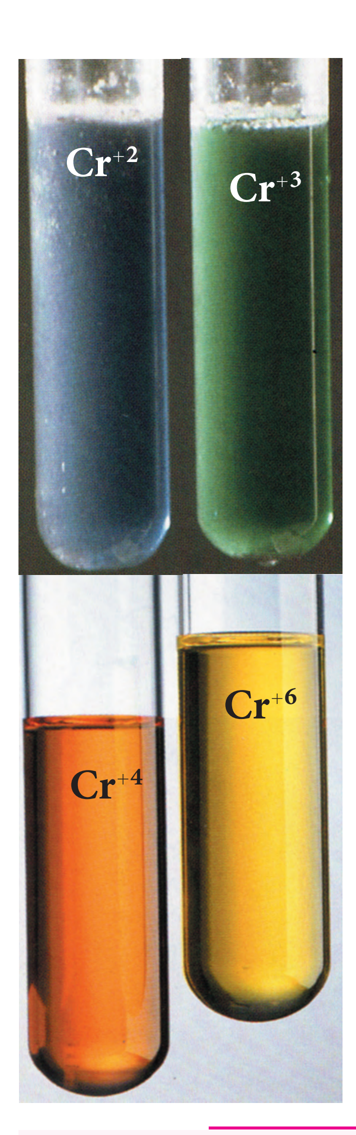
Na = +1 و Cl = -1 في NaCl: وحسب هذه القاعدة $(+1)+(-1) = 0$

القاعدة الثانية: مجموع اعداد التأكسد لجميع الذرات في ايون متعدد الذرات يساوي شحنة الايون.

H = +1 و P = P و O = -2 في $H_2PO_4^-$ وحسب القاعدة:

$\{2\times(+1)\} + (P) + \{4\times(-2)\} = -1$ ومنه نجد عدد تأكسد الفسفور: P = +5

وقد تظهر الذرات التي لها اكثر من عدد تأكسد واحد في مركباتها المختلفة الوانا مختلفة مع تغير عدد تأكسدها [الشكل (1-4)]. يبين الجدول 1-4 قيم اعداد التأكسد للعناصر.



الشكل 1-4

تتغير الوان المحاليل التي تحتوي على املاح الكروم مع تغير عدد تاكسده في ذلك الملح.

مثال 1-4

حدد اعداد تاكسد العناصر في المركبات والايونات والذرات الاتية:

SO_2 و KCl و Mg^{2+} وPO_4^{3-} و BaO و F_2

الحــل:

F_2: F = 0 حسب القاعدة (1)

BaO: يمكن ايجاد عدد تاكسد Ba حسب القاعدة الاولى، O = -2 و Ba، وعليه $(Ba) + (-2) = 0$ ومنه Ba = +2

PO_4^{3-}: يمكن ايجاد عدد تاكسد P حسب القاعدة الثانية، O = -2 و P، وعليه $(P) + \{4\times(-2)\} = -3$ ومنه P = +5

Mg^{2+}: Mg = +2 حسب القاعدة (2)

KCl: Cl = -1 و K = +1 حسب القاعدة (5 أو 6)

SO_2: يمكن ايجاد عدد تاكسد S حسب القاعدة الاولى، O = -2 و S، وعليه $(S) + \{2\times(-2)\} = 0$ ومنه S = +4

تمرين 1-4

احسب عدد تأكسد العناصر المشار اليها باللون الاحمر في المركبات والايونات الاتية:

MnO_4^{1-} و $K_2Cr_2O_7$ و $NaIO_3$ و

H_2SO_4 و H_2CO_3 و HPO_4^{2-}

الجدول 4–1 قيم اعداد التاكسد للعناصر في الجدول الدوري

1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9	10	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1 **H** +1 −1																	2 **He**
3 **Li** +1	4 **Be** +2											5 **B** +3	6 **C** +4 +2 −4	7 **N** +5 +4 +3 +2 +1 −3	8 **O** +2 $-\frac{1}{2}$ −1 −2	9 **F** −1	10 **Ne**
11 **Na** +1	12 **Mg** +2											13 **Al** +3	14 **Si** +4 −4	15 **P** +5 +3 −3	16 **S** +6 +4 +2 −2	17 **Cl** +7 +6 +5 +4 +3 +1 −1	18 **Ar**
19 **K** +1	20 **Ca** +2	21 **Sc** +3	22 **Ti** +4 +3 +2	23 **V** +5 +4 +3 +2	24 **Cr** +6 +5 +4 +3 +2	25 **Mn** +7 +6 +4 +3 +2	26 **Fe** +3 +2	27 **Co** +3 +2	28 **Ni** +2	29 **Cu** +2 +1	30 **Zn** +2	31 **Ga** +3	32 **Ge** +4 −4	33 **As** +5 +3 −3	34 **Se** +6 +4 −2	35 **Br** +5 +3 +1 −1	36 **Kr** +4 +2
37 **Rb** +1	38 **Sr** +2	39 **Y** +3	40 **Zr** +4	41 **Nb** +5 +4	42 **Mo** +6 +4 +3	43 **Tc** +7 +6 +4	44 **Ru** +8 +6 +4 +3	45 **Rh** +4 +3 +2	46 **Pd** +4 +2	47 **Ag** +1	48 **Cd** +2	49 **In** +3	50 **Sn** +4 +2	51 **Sb** +5 +3 −3	52 **Te** +6 +4 −2	53 **I** +7 +5 +1 −1	54 **Xe** +6 +4 +2
55 **Cs** +1	56 **Ba** +2	57 **La** +3	72 **Hf** +4	73 **Ta** +5	74 **W** +6 +4	75 **Re** +7 +6 +4	76 **Os** +8 +4	77 **Ir** +4 +3	78 **Pt** +4 +2	79 **Au** +3 +1	80 **Hg** +2 +1	81 **Tl** +3 +1	82 **Pb** +4 +2	83 **Bi** +5 +3	84 **Po** +2	85 **At** −1	86 **Rn**

3-4 تفاعلات التأكسد والاختزال Redox Reactions

تمثل تفاعلات التاكسد والاختزال نوعا مهما من التفاعلات الكيميائية. فالطاقة الناتجة من احتراق الوقود بانواعه، والتيار الكهربائي الذي نحصل عليه من البطاريات وصدأ الحديد كلها انواع لتفاعلات التاكسد والاختزال، [الشكل (2-4)].

تتضمن تفاعلات التاكسد والاختزال انتقال للاكترونات. وكان اول تعريف لعمليتي التأكسد والاختزال هي فقدان او اكتساب الاوكسجين، على التوالي لكن هذا التعريف اصبح قديما رغم صحته، يعرف التاكسد والاختزال على النحو الاتي:

التأكسد (Oxidation): عبارة عن تغير كيميائي يصحبه فقدان في الالكترونات من ذرة او مجموعة من الذرات ويؤدي لزيادة في اعداد التأكسد. ففي التفاعل التالي الذي يتضمن تُكون ايونات الصوديوم وايونات الكلوريد في شبكة بلورية من خلال التفاعل الباعث للحرارة كما في المعادلة الكيميائية الاتية:

$$2Na_{(s)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow 2NaCl_{(s)}$$

يمثل تكون ايونات الصوديوم عملية تاكسد لان كل ذرة صوديوم فقدت الكترونا لتصبح ايوناً من الصوديوم. تُمثل حالة الاكسدة بوضع عدد التاكسد فوق رمز الذرة او الايون:

$$Na^0 \longrightarrow Na^+ + e^-$$

نلاحظ من هذه المعادلة تغير عدد التاكسد للصوديوم من (0) وهو عدد تاكسد العنصرالحر الى (+1) وهوعدد تاكسد ايون الصوديوم، اي ان ذرة الصوديوم تأكسدت الى ايون الصوديوم وزاد عدد تاكسدها بمقدار (+1).

الاختزال (Reduction): هو عبارة عن تغير كيميائي تكتسب فيه الذرة أو مجموعة من الذرات إلكترونات يصاحبها نقصان في عدد التأكسد للعنصر، فسلوك الكلور في تفاعله مع الصوديوم في التفاعل اعلاه بأن تكتسب كل ذرة كلور الكتروناً واحداً وينقص عدد تاكسدها من الصفر الى (−1) يعتبر اختزالاً:

$$Cl_2^0 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^{-1}$$

فالصنف المشترك في التفاعل الذي يقل فيه عدد التاكسد هو الذي قد تم اختزاله، فذرَّة الكلور التي قل عدد تأكسدها من الصفر الى (−1) قد اختزلت الى ايون كلوريد. لا يمكن أن تحدث عملية التاكسد دون حدوث عملية اختزال مرافقة لها، لان المادة التي تتاكسد تقابلها مادة تختزل. ويكون العدد الكلي للالكترونات المفقودة نتيجة التاكسد مساويا لعدد الالكترونات المكتسبة في عملية الاختزال. ونحصل على التفاعل العام لعملية التأكسد والاختزال بعد جمع معادلتي التأكسد والاختزال كما هو مبين في المعادلة التالية بعد حذف عدد الالكترونات المفقودة نتيجة التاكسد والتي تكون مساوية لعدد الالكترونات المكتسبة في عملية الاختزال.

$$2Na + Cl_2 \longrightarrow 2Na^+ + 2Cl^-$$

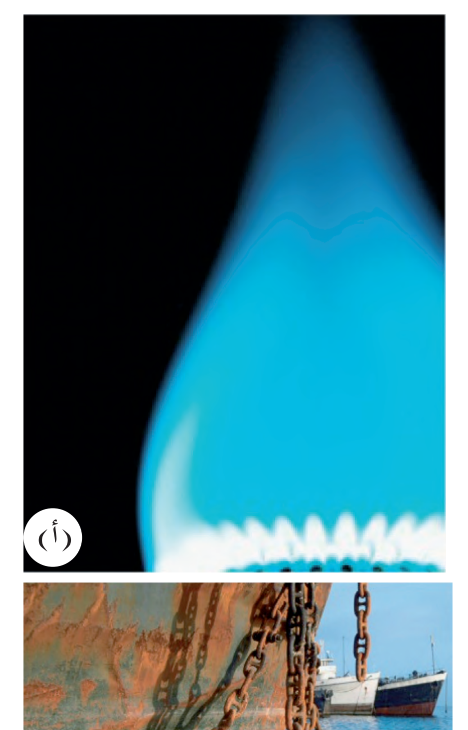
يدعى هذا التفاعل بتفاعل تأكسد واختزال ويحصل فيه انتقال الكترونات من ذرة الى أخرى. فالذرة التي تفقد الكترونات يقال عنها تأكسدت. اما التي تكتسب الكترونات فيقال عنها اختزلت. وعليه، ففي هذا التفاعل تأكسدت ذرة الصوديوم، بينما اختزلت ذرة الكلور.

ومما ذكر اعلاه نلاحظ ان معرفة اعداد التأكسد تساعدنا بسرعة في الحكم فيما اذا كان تفاعل ما هو تفاعل تأكسد ام غير ذلك. ويمكن متابعة اعداد التاكسد للعناصر المشمولة في هذا التفاعل. لنلاحظ التفاعل التالي بين خامس كلوريد الفسفور والماء:

$$P^{+5}Cl_5^{-1} + 4H_2^{+1}O^{-2} \longrightarrow H_3^{+1}P^{+5}O_4^{-2} + 5H^{+1}Cl^{-1}$$

لا يُعتبر هذا التفاعل تفاعل تاكسد واختزال وذلك لعدم حدوث تغير في اعداد التأكسد للعناصر المشمولة فيه. بينما نستطيع ان نحكم على تفاعل عنصر النحاس مع حامض النتريك المركز المبين في المعادلة الاتية:

$$Cu^0 + 4H^{+1}N^{+5}O_3^{-2} \longrightarrow Cu^{+2}(N^{+5}O_3^{-2})_2 + 2N^{+4}O_2^{-2} + 2H_2^{+1}O^{-2}$$



الشكل 4-2

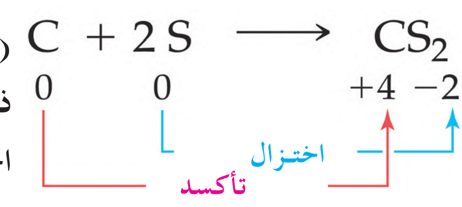
أ) احتراق الميثان تفاعل تاكسد واختزال

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + Energy$$

ب) تاكسد الحديد (صدا الحديد) تفاعل تاكسد واختزال

$$4Fe_{(s)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2Fe_2O_{3(s)} + Energy$$

بسهولة على انه تفاعل تأكسد واختزال وذلك من ملاحظة التغير في اعداد التأكسد للنحاس والنتروجين. فذرة النحاس تغير عدد تأكسدها من (0) الى (2+) لذا فقد عانت تأكسداً بفقدانها الكترونين، بينما تغير عدد تأكسد ذرة النتروجين من (5+) الى (4+) اي انها اكتسبت الكتروناً واحداً وعانت اختزالا. يمكن توضيح تفاعل الكاربون مع الكبريت لتكوين كبريتيد الكاربون والذي فيه يتأكسد الكاربون ويختزل الكبريت حسب الشكل المجاور.



يمكن توضيح فقدان الالكترونات او اكتسابها في معادلة تفاعل التاكسد والاختزال اذا قسمناه الى نصفين: نصف تفاعل (تاكسد) و نصف تفاعل (اختزال)، فتفاعل الصوديوم مع الكلور:

$$2Na^0 + Cl_2^0 \longrightarrow 2Na^+ + 2Cl^-$$

يمكن تقسيمه الى نصفين:

نصف تفاعل (تاكسد) $Na^0 \longrightarrow Na^+ + e^-$

نصف تفاعل (اختزال) $Cl_2^0 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$

وعند جمع نصفي التفاعل يجب مساواة عدد الالكترونات المفقودة مع المكتسبة اولاً، وعليه يُضرب نصف تفاعل التأكسد $\times 2$ لنحصل على:

$$2Na^0 \longrightarrow 2Na^+ + 2e^-$$
$$Cl_2^0 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$$

وبجمع المعادلتين بعد حذف عدد الالكترونات المتساوية من الطرفين نحصل على التفاعل العام:

$$2Na^0 + Cl_2^0 \longrightarrow 2Na^+ + 2Cl^-$$

فالصوديوم زاد عدد تأكسده من (صفر الى $+1$) فالعملية تدعى تأكسدا. والكلور قلَّ عدد تأكسده من (صفر الى -1) فالعملية تدعى اختزالاً. لذا يسمى هذا التفاعل تفاعل تأكسد واختزال.

انتبه !

يجب ملاحظة ان الالكترونات المفقودة تكتب في طرف النواتج (في الطرف الايمن من المعادلة)، بينما تكتب الالكترونات المكتسبة في طرف المتفاعلات (الطرف الايسر من المعادلة).

مثال 4-2

حدد الذرات التي تعاني تاكسدا وتلك التي تعاني اختزالاً في التفاعلات التالية مع كتابة انصاف التفاعل للتاكسد والاختزال.

(1) $Cl_2 + 2I^- \longrightarrow 2Cl^- + I_2$

(2) $Mg + Fe^{2+} \longrightarrow Mg^{2+} + Fe$

الحـل:

(1) $Cl_2 + 2I^- \longrightarrow 2Cl^- + I_2$

نصف تفاعل (تاكسد) $2I^- \longrightarrow I_2^0 + 2e^-$

نصف تفاعل (اختزال) $Cl_2^0 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$

وعند جمع نصفي التفاعل يجب مساواة عدد الالكترونات المفقودة مع المكتسبة، ولانها متساوية، لذا نحصل على التفاعل العام:

$$Cl_2^{0} + 2I^{-} \longrightarrow 2Cl^{-} + I_2^{0}$$

فاليود زاد عدد تأكسده من (1− الى صفر) فالعملية تدعى تأكسدا. وقلَّ عدد تأكسد الكلور من (صفر الى 1−) فالعملية تدعى اختزالا. لذا يسمى هذا التفاعل تفاعل تأكسد واختزال.

(2) $$Mg + Fe^{2+} \longrightarrow Mg^{2+} + Fe$$

نصف تفاعل (تاكسد) $Mg^{0} \longrightarrow Mg^{2+} + 2e^{-}$

نصف تفاعل (اختزال) $Fe^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Fe^{0}$

وعند جمع نصفي التفاعل يجب مساواة عدد الالكترونات المفقودة مع المكتسبة اولاً، ولانها متساوية في هذه الحالة، لذا نحصل على التفاعل العام:

$$Mg + Fe^{2+} \longrightarrow Mg^{2+} + Fe$$

فالمغنيسيوم زاد عدد تاكسده من (صفر الى 2+) فالعملية تدعى تاكسداً. وقلَّ عدد تاكسد الحديد من (2+ الى صفر) فالعملية تدعى اختزالا. لذا يسمى هذا التفاعل تفاعل تاكسد واختزال.

تمرين 2-4

حدد الذرات التي تعاني تاكسداً وتلك التي تعاني اختزالاً في التفاعلات التالية مع كتابة انصاف التفاعل للتاكسد والاختزال.

(1) $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$

(2) $Mg + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2$

4-4 العوامل المؤكسدة والعوامل المختزلة

1-4-4 العامل المختزل Reducing Agent

يعرف العامل المختزل على أنه مادة لها القدرة على اختزال مادة أخرى. والعامل المختزل يفقد الالكترونات ويزداد عدد تاكسده خلال تفاعل التاكسد والاختزال، لذلك يكون العامل المختزل هي المادة التي تتأكسد. فمثلاً في تفاعل عنصر النحاس مع حامض النتريك المركز

$$Cu^{0} + 4H\overset{+5}{N}O_3 \longrightarrow Cu^{+2}(NO_3)_2 + 2\overset{+4}{N}O_2 + 2H_2O$$

النحاس هو العامل المختزل والذي يتأكسد بسبب فقدان الذرة الواحدة منه الكترونين و يزداد عدد تاكسده من 0 إلى 2+ .

2-4-4 العامل المؤكسد Oxidizing Agent

يعرف العامل المؤكسد على أنه المادة التي لها القدرة على أكسدة مادة أخرى. والعامل المؤكسد يكتسب الالكترونات ويقل عدد تأكسده خلال تفاعل التاكسد والاختزال، لذلك يكون العامل المؤكسد هو المادة التي تم إختزالها، ففي المثال اعلاه يُعَدُّ حامض النتريك هو العامل المؤكسد لان عدد تأكسد النتروجين فيه يتغير من 5+ الى 4+ في ثنائي أوكسيد النتروجين بسبب اكتساب ذرة النتروجين الكتروناً واحداً. وعليه يمكن القول كالاتي:

العامل المؤكسد	العامل المختزل
المادة التي تُخْتَزلُ وتسبب تأكسداً لمادة اخرى	المادة التي تتأكسد وتسبب اختزالاً لمادة أخرى

مثال 4-3

حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل في كل من التفاعلات الاتية :

$$Zn_{(s)} + CuSO_{4(aq)} \longrightarrow ZnSO_{4(aq)} + Cu_{(s)} \quad (1)$$

$$Cu_{(s)} + 2AgNO_{3(aq)} \longrightarrow Cu(NO_3)_{2(aq)} + 2Ag_{(s)} \quad (2)$$

الحـــل :

$$Zn_{(s)} + CuSO_{4(aq)} \longrightarrow ZnSO_{4(aq)} + Cu_{(s)} \quad (1)$$

$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ Zn : عانى تاكسداً ، لذا فهو عامل مختزل

$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$ Cu^{2+} : عانى اختزلاً ، لذا فهو عامل مؤكسد

$$Cu_{(s)} + 2AgNO_{3(aq)} \longrightarrow Cu(NO_3)_{2(aq)} + 2Ag_{(s)} \quad (2)$$

$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ Cu : عانى تاكسداً ، لذا فهو عامل مختزل

$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$ Ag^+ : عانى اختزالاً ، لذا فهو عامل مؤكسد .

تمرين 4-3

حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل في كل من التفاعلات الاتية :

$$2C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{(g)} \quad (1)$$

$$Mg_{(s)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow MgCl_{2(s)} \quad (2)$$

$$Mg_{(s)} + Fe^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + Fe_{(s)} \quad (3)$$

4-5 الخلايا الكهروكيميائية Electrochemical Cells

عند دراستنا لتفاعلات التأكسد والاختزال ، نلاحظ أن بعضاً منها يحدث بشكل تلقائي كتفاعل شريط من المغنيسيوم مع حامض الهيدروكلوريك المخفف حيث نلاحظ حدوث تفاعل سريع يصاحبه تصاعد غاز الهيدروجين .

$$Mg_{(s)} + 2HCl_{(aq)} \longrightarrow MgCl_{2(s)} + H_{2(g)}$$

بينما لا تحدث بعض هذه التفاعلات بصورة تلقائية ، وعلى سبيل المثال ، لا يتحلل الماء الى عناصره الاساسية المكون منها وهي الهيدروجين والاوكسجين الا بتزويده بطاقة خارجية . فما علاقة تفاعلات التأكسد والاختزال التلقائية وغير التلقائية بالطاقة الكهربائية ؟ وما علاقة هذه التفاعلات مع الخلايا الكهروكيميائية ؟

تتكون الخلية الكهروكيميائية عادة من قطبين ، يسمى احدهما القطب الموجب اوالانود (Anode) وهو القطب الذي تجري عنده عملية التأكسد والذي يكون مصدراً للالكترونات ، اما القطب الثاني فهو القطب السالب ويدعى بالكاثود (Cathode) وهو القطب الذي تجري عنده عملية الاختزال والذي تتحول اليه الالكترونات المنتقلة من القطب الموجب من خلال سلك خارجي (دائرة خارجية) . ويكون كِلا القطبين مغمورين في محلول الكتروليتي تشترك مكوناته في تفاعلات الاكسدة والاختزال التي تجري على سطحي القطبين .

تقسم الخلايا الكهروكيميائية الى نوعين: الخلايا الكلفانية او الفولتائية والخلايا الالكتروليتية مثل خلية التحليل الكهربائي (الطلاء الكهربائي).

6-4 الخلايا الكلفانية

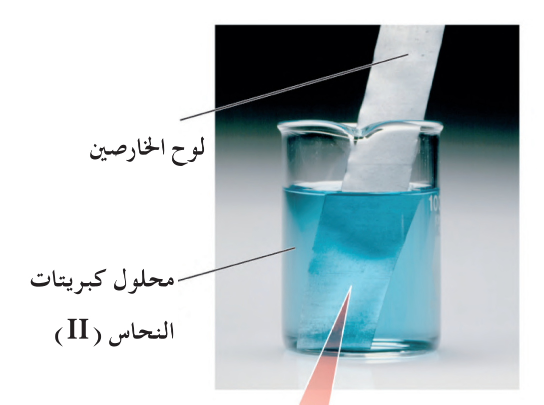
هي تلك الخلايا التي تتحول فيها الطاقة الكيميائية الى طاقة كهربائية من خلال تفاعل كيميائي يجري تلقائياً، لتوليد تيار كهربائي. وتسمى مثل هذه الخلايا بالخلايا الكلفانية او الخلايا الفولتائية، وهذه الاسماء مشتقة من اسمي عالمين ايطاليين هما ليوجي كلفاني (**Luigi Galvani**) واليسـاندرو فولتا (**Alessandro Volata**) حيث هما أول من صمما هذه الخلايا. إن البطاريات (النضائـد) (**Battries**) هي نوع من انواع الخلايا الكلفانية.

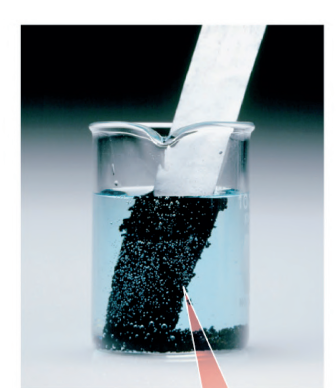
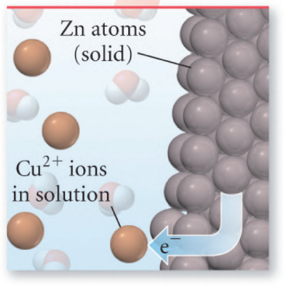
وقبل الخوض في مجال وصف ما يجري في الخلايا الكلفانية نأخذ المثال الآتي: عند غمر لوح من الخارصين **Zn** في محلول كبريتات النحاس يبدأ بالتأكل والاضمحلال ويصاحب ذلك زيادة في تركيز ايونات الخارصين، أي: حدوث تفاعل تلقائي وبنفس الوقت تبدا طبقة اسفنجية بنية اللون (عنصر النحاس) باكساء الخارصين و يترسب قسم من هذا النحاس في قعر الاناء ويبدأ اللون الازرق للمحلول بالاضمحلال نتيجة لنقصان تركيز ايونات النحاس في المحلول حتى يصبح عديم اللون [الشكل (**3-4**)]، كما في التفاعل الاتي:

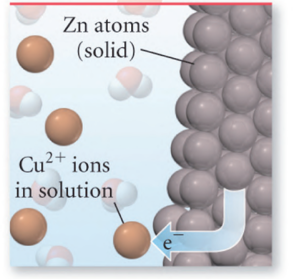
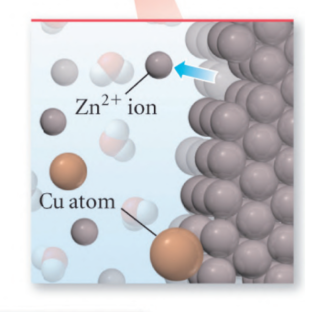
$$Zn_{(s)} + Cu^{+2}SO_{4(aq)}^{-2} \longrightarrow Zn^{+2}SO_{4(aq)}^{-2} + Cu_{(s)}$$

والملاحظة ان ايونات SO_4^{-2} لم تعانِ تغيراً في عدد تأكسدها (اي انها لم تشترك في التفاعل) لذا يمكن كتابة التفاعل أعلاه بالشكل المبسط الاتي:

$$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$



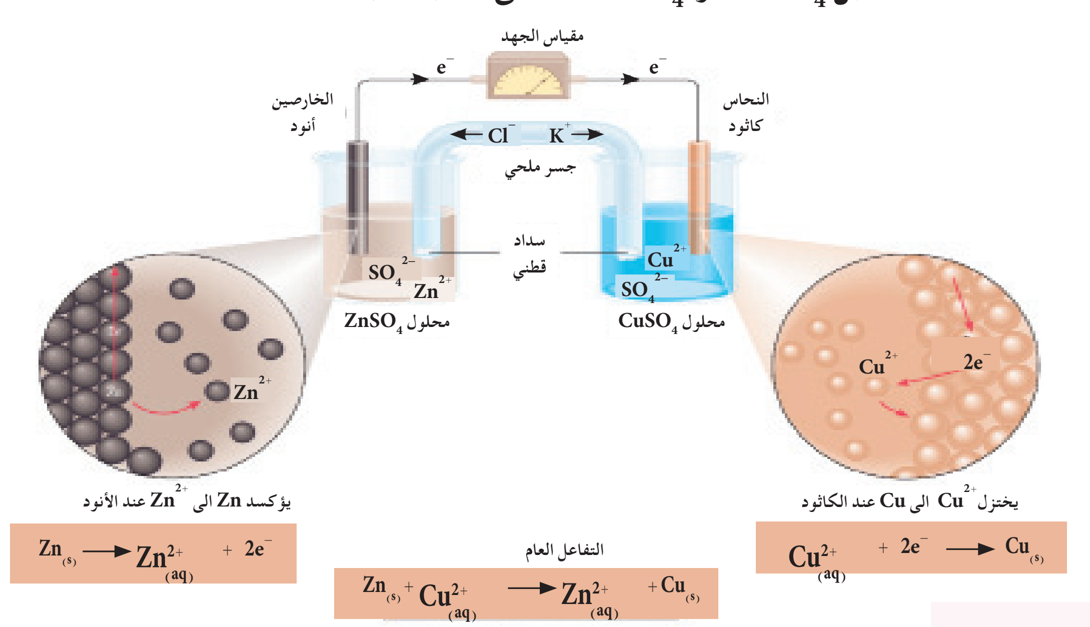



$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$

الشكل 4-3
التفاعلات التي تحدث عند غمر لوح الخارصين في محلول كبريتات النحاس.

إن من أشهر وأبسط الخلايا الكلفانية هي خلية دانيال (**Danil Cell**) والموضحة مكوناتها الاساسية في الشكل (**4-4**). حيث يغمر لوح من الخارصين **Zn** في محلول كبريتات الخارصين $ZnSO_4$، ويغمر لوح من النحاس **Cu** في محلول كبريتات النحاس $CuSO_4$. وتعمل الخلية على مبدأ تاكسد **Zn** الى Zn^{2+} واختزال Cu^{2+} الى **Cu** والذي يمكن أن يحدث آنياً في وعائين منفصلين مع انتقال للالكترونات بين القطبين من خلال سلك خارجي. يدعى لوحا الخارصين والنحاس بالاقطاب (**Electrodes**). يعرف قطب العنصر بانه ذلك العنصر المغمور في محلول أيوناته، أو في حالة تماس مع محلول يحتوي على أيونات ذلك العنصر. والترتيب الخاص كما مبين في الشكل (**4-4**) لاقطاب **Zn** و **Cu** في محاليل $ZnSO_4$ و $CuSO_4$ يسمى بخلية دانيال.



الشكل 4-4
خلية دانيال الكلفانية

ومن التعريف الذي سبق ذكره يسمى القطب الموجب (لوح الخارصين) بالانـود (**Anode**) وهو القطب الذي تجري عنده عملية التاكسد والذي يكون مصدرا للالكترونات. ويسمى القطب الســـــالب بالكاثود (**Cathode**) وهو القطب الذي تجري عنده عملية الاختزال الذي تتحول اليه الالكترونات المنتقلة من قطب الانود الى قطعة النحاس (قطب النحاس) من خلال السلك الخارجي، حيث تتفاعل مع أيونات النحاس Cu^{2+} في المحلول لتنتج ذرات النحاس التي تترسب على سطح القطب السالب. في خلية دانيال تسمى تفاعلات التاكسد والاختزال بتفاعلات نصفي الخلية عند الاقطاب وهي:

تفاعل نصف الخلية / قطب **Zn** (الانود) (تأكسد) $$Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e$$

تفاعل نصف الخلية / قطب **Cu** (الكاثود) (اختزال) $$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e \longrightarrow Cu_{(s)}$$

نلاحظ ان كل ذرة خارصين **Zn** فقدت الكترونين (عانت تأكسدا) لتعطي ايون الخارصين Zn^{2+} كما ان ايون النحاس Cu^{2+} اكتسب الكترونين (عانى اختزالاً) لينتج ذرة النحاس **Cu**. ونحصل على التفاعل العام للخلية عند جمع تفاعلي نصفي الخلية وذلك بعد مساواة عدد الالكترونات

المكتسبة والمفقودة (وفي هذا المثال نرى ان العدد متساوٍ) والتفاعل العام للخلية لا يحتوي على الالكترونات :

التفاعل العام $$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

ويجب ملاحظة أنه لولا فصل محلولي كبريتات النحاس عن كبريتات الخارصين عن بعضهما لتفاعلت أيونات (Cu^{2+}) مع لوح الخارصين مباشرة كما سبق أن تمت الاشارة الى ذلك، وعندها لا يمكن الحصول على اي تيار كهربائي خلال السلك الخارجي. ولاكمال الدائرة الكهربائية، يجب توصيل المحلولين بوسط جرياني يمكن للايونات السالبة والموجبة ان تتحرك من خلاله من وعاء احد الاقطاب الى وعاء القطب الاخر. يسمى هذا المتطلب بالجسر الملحي (Salt bridge)، وهو عبارة عن انبوب زجاجي على شكل حرف U مقلوب يحتوي على محلول الكتروليتي خامل لا يتغير كيميائيا خلال العملية يُثبت بداخل الانبوب بمادة الاكار (Ager)(ان مادة الاكار مادة صمغية يُحصل عليها من الطبيعة ولها استخدامات متعددة حيث تصبح سائلة عند تسخينها وتتصلب في درجة حرارة الغرفة). ومن المركبات المستعملة لملء الجسر الملحي هي KCl او KNO_3 او K_2SO_4. وحالما تتم تكملة الدائرة الكهربائية يبدأ التفاعل تلقائيا ويستمر التفاعل طالما لم تستهلك قطعة الخارصين بشكل تام او ينفذ تركيز ايونات النحاس، وتنتقل الالكترونات من قطب الخارصين الموجب (ذرات الخارصين) عبر السلك الموصل الخارجي نتيجة لتحول ذرات الخارصين الى ايونات موجبة Zn^{2+} وتدخل المحلول الى قطب النحاس حيث تحصل عملية اختزال لايوناته. اما ايونات الكبريتات SO_4^{2-} التي بقيت في المحلول فتنتقل عبر الجسر الملحي الى محلول كبريتات الخارصين (نتيجة للزيادة الحاصلة في عدد الشحنات الموجبة في المحلول)، بينما تنتقل ايونات البوتاسيوم K^+ من الجسر الملحي الى كبريتات النحاس (بمعنى ابسط تنتقل الايونات السالبة باتجاه القطب الموجب الانود بينما تنتقل الايونات الموجبة باتجاه القطب السالب الكاثود). فالتوصيل الكهربائي يتم عبر انتقال الالكترونات في الدائرة الخارجية (السلك الموصل) بينما في الدائرة الداخلية (الجسر الملحي) يتم من خلال حركة انتقال الايونات.

مثال 4-4

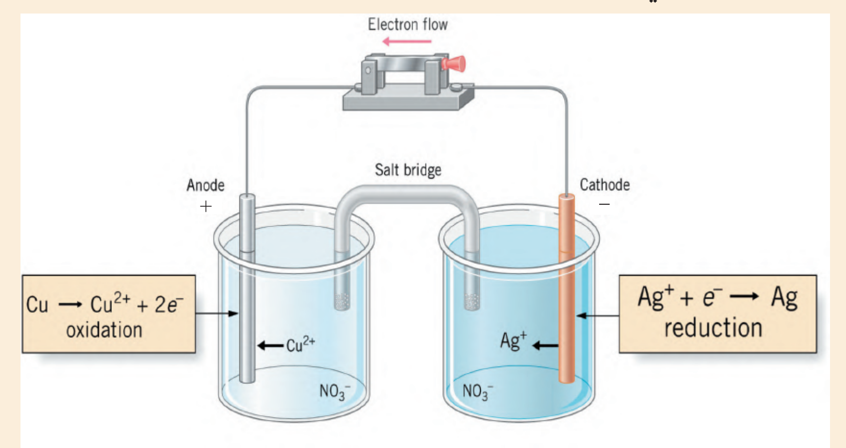
اذا علمت ان التفاعل التالي يحدث بصورة تلقائية في الخلية الكلفانية الموضحة في الشكل ادناه :

$$Cu_{(s)} + 2Ag^{+}_{(aq)} \longrightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2Ag_{(s)}$$

أ-اكتب تفاعلات نصفي الخلية.



ب- وضح اتجاه سريان الالكترونات عبر السلك الخارجي واتجاه حركة الايونات عبر الجسر الملحي المملوء بمحلول KNO_3 .



الحــل :

أ-

نصف تفاعل التأكسد / الانود $Cu_{(s)} \longrightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^-$

نصف تفاعل الاختزال / الكاثود $2\,Ag^+_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow 2Ag_{(s)}$

ب- تسري الالكترونات عبر السلك الخارجي منطلقة من الانود (قطب النحاس) باتجاه الكاثود (قطب الفضة) . بينما تتحرك الأيونات الموجبة K^+ عبر الجسر الملحي باتجاه القطب السالب الكاثود والايونات السالبة(NO_3^-) باتجاه القطب الموجب الانود.

7-4 جهد الخلية الكلفانية Galvanic Cell Potential

يسري التيار الكهربائي من الانود باتجاه الكاثود بسبب الفرق بين الجهد الكهربائي للقطبين. وهذا السريان للتيار الكهربائي مشابه لسقوط الماء من الشلال بتاثير الطاقة الكامنة التي يمتلكها الماء، او سريان الغاز من منطقة ضغط عالٍ الى منطقة ضغط واطئ. يعرف جهد القطب بانه فرق الجهد الحاصل بين لوح العنصر ومحلول آيوناته ويقسم الى قسمين :

1- جهد التأكسد (Oxidation potential):

مقدار ميل المادة نحو فقدان الالكترونا ت.

2- جهد الاختزال (Reduction potential):

مقدار ميل المادة نحو اكتساب الالكترونات.

يسمى الجهد بين قطبي الخلية الكلفانية بجهد الخلية (**Cell potential**) ويرمز له بالرمز (**E**). ويسمى جهد الخلية بمصطلح شائع اخر القوة الدافعة الكهربائية للخلية ويرمز له بالرمز (**emf**) وتعني القوة الدافعة الكهربائية وهي مشتقة من كلمة (**Electromotive force**) وبالرغم من دلالة الاسم فهو مقياس للجهد وليس للقوة. يقاس جهد الخلية بمقياس يدعى مقياس الجهد

او الفولتميتر (Voltmeter) [الشكل (4-5)]. وسنرى فيما بعد أن جهد الخلية لايعتمد فقط على طبيعة الاقطاب او الايونات وانما يعتمد ايضا على تراكيز الايونات ودرجة الحرارة التي تعمل عندها الخلية.



الشكل 4-5
مقياس الجهد (الفولتميتر) الذي يستخدم لقياس جهد الخلية (القوة الدافعة الكهربائية للخلية)

يعرف جهد الخلية بانه اكبر قيمة لفرق الجهد الكهربائي بين القطبين في الخلية الكلفانية. ويرمز لجهد الخلية بالرمز E_{cell} (cell تعني خلية). لذا فجهد الخلية هو مقياس للقوة الدافعة للتفاعل الحاصل في الخلية. يعتمد جهد الخلية على جهدي قطب التأكسد (الانود) وقطب الاختزال (الكاثود). فاذا رمزنا لجهد التأكسد بالرمز E_{ox} (ox من oxidiotion وتعني تأكسد)، ورمزنا لجهد الاختزال بالرمز E_{red} (red من reduction وتعني اختزال). فان جهد الخلية يساوي المجموع الجبري لجهدي التأكسد والاختزال وعلى الشكل الاتي:

$$E_{cell} = E_{ox} + E_{red} \qquad (1)$$

ولكون عملية التأكسد تحدث عند الانود فيمكن أن نرمز لجهد التأكسد بدلاً من E_{ox} بالرمز E_{anode}، وتجري عملية الاختزال عند الكاثود لذا يمكن ان نرمز لجهد الاختزال بدلاً من E_{red} بالرمز $E_{cathode}$. لذا يمكن إعادة كتابة المعادلة (1) اعلاه على الصورة الاتية:

$$E_{cell} = E_{anode} + E_{cathode} \qquad (2)$$

عند قياس جهد الخلية عند الظروف القياسية $25^{\circ}C$ وضغط 1 atm وعندما تكون التراكيز المولارية للايونات في محاليل القطبين تساوي (1 mol/L او 1 M)، يسمى الجهد المقاس بجهد الخلية القياسي (Standaed cell potential) ويرمز لجهد الخلية القياسي بالرمز E°_{cell} وتسمى جهود الاقطاب تحت نفس هذه الظروف بجهود الاقطاب القياسية ويرمز لها بالرموز $E^{\circ}_{cathode}$ و E°_{anode}. وعليه يمكن اعادة كتابة المعادلة (2) للحالة القياسية على الشكل الاتي:

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode} \qquad (3)$$

ان وحدة قياس الجهد الكهربائي هي الفولت (Volt) ويرمز له بالرمز (V).

4-7-1 قياس جهود الاقطاب

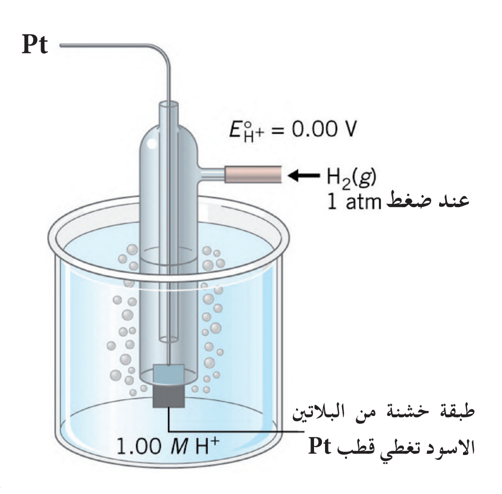
كما لاحظنا اعلاه ان قياس جهد الخلية القياسي E°_{cell} يتطلب قياس جهود اقطاب التاكسد والاختزال تحت الظروف القياسية. والسؤال انه كيف يتم قياس جهد القطب لوحده؟ وذلك لانه لايمكن عمل خلية من قطب واحد وقياس جهدها، لذا لابد من وجود قطب مرجع (Reference electrode) لقياس جهود الاقطاب الاخرى نسبة إليه. وهناك انواع مختلفة من الاقطاب يمكن استخدامها كاقطاب مرجعية لقياس جهود الاقطاب الاخرى ومن اهمها قطب الهيدروجين القياسي.

2-7-4 قطب الهيدروجين القياسي

لقد تم اختيار قطب الهيدروجين القياسي كقطب مرجع (ذو جهد قياسي معلوم). وتم اختيار قطب الهيدروجين لانه عنصر نشاطه الكيميائي متوسط بين العناصر فيمكن استخدامه كقطب انود او كاثود. يتكون قطب الهيدروجين القياسي من انبوبة زجاجية يمرر بها غاز الهيدروجين على شكل فقاعات بضغط مقداره **1 atm** وعند درجة حرارة $25\ ^{\circ}C$ في محلول يحتوي على ايونات H^+ مثل محلول **HCl** ويكون تركيزه (1 M). تحتوي الانبوبة الزجاجية في اسفلها على قطعة من البلاتين مغطاة بطبقة خشنة من البلاتين الاسود متصلة بسلك من البلاتين. ويستخدم عنصر البلاتين لصنع هذا النوع من الاقطاب لانه مادة خاملة لا تعاني تأكسداً واختزالاً تحت الظروف التي يستخدم بها ولكنها تقوم بمهمتين:

أ- توفير سطح للقطب يمكن تفكك جزيئات الهيدروجين عليه.

ب- توفير وسيلة لحدوث توصيل كهربائي مع الدائرة الخارجية.



الشكل 4-6
قطب الهيدروجين القياسي

يوضح الشكل (4-6) قطب الهيدروجين القياسي. يرمز لقطب الهيدروجين القياس بالرمز (SHE) وهذا مشتق من الاحرف الاولى للكلمات (**Standard Hydrogen Electrode**). ولقد تم الاتفاق في الاتحاد الدولي للكيمياء الصرفة والتطبيقية (IUPAC) على افتراض ان يكون جهد قطب الهيدروجين القياسي يساوي صفر فولت ($E^{\circ}_{H_2} = 0.0$ V).

ان التفاعل الذي يحدث على قطب الهيدروجين القياسي اذا تم استخدامه كأنود (تأكسد) هو كالآتي:

$$H_{2\,(g)} \longrightarrow 2H^+_{(aq)} + 2e^- \qquad E^{\circ}_{anode} = 0.0\ V$$

اما اذا استخدم ككاثود (اختزال) فتفاعله يكون:

$$2H^+_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow H_{2(g)} \qquad E^{\circ}_{cathode} = 0.0\ V$$

3-7-4 جهود الاقطاب القياسية

يمكن استخدام قطب الهيدروجين القياسي لقياس الجهود القياسية للاقطاب الاخرى، فعندما يربط هذا القطب مع اي قطب اخر لعمل خلية، سيكون جهد الخلية القياسي مساوياً الى مجموع الجهد القياسي لقطب العنصر مضافا له جهد قطب الهيدروجين القياسي. وبما ان قيمة جهد (SHE) يساوي صفراً، فمعنى هذا ان الجهد القياسي لقطب العنصر سيساوي جهد الخلية نفسها. وعلى هذا الاساس تم قياس جهود الاختزال القياسية لاقطاب جميع العناصر، وتم ترتيب هذه الجهود في جدول يعرف باسم جدول جهود الاختزال القياسية. يبين الجدول (4-2) تفاعلات الاختزال لانصاف الخلايا لمختلف الاقطاب وجهود اختزالها القياسية.

الجدول 2-4 جهود الاختزال القياسية للعناصر معبراً عنها بوحدة الفولت (V) مقاسا عند درجة حرارة °C وتراكيز 1 M.

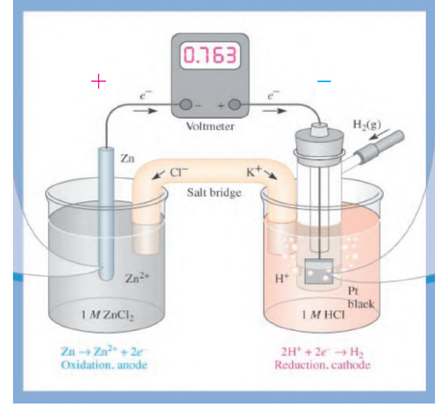
↑ تزداد القوة كعامل مؤكسد

↓ تزداد القوة كعامل مختزل

التفاعل	الجهد (V)
$F_{2(g)} + 2e^- \longrightarrow 2F^-_{(aq)}$	+2.87
$H_2O_{2(aq)} + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$	+1.77
$Au^{3+}_{(aq)} + 3e^- \longrightarrow Au_{(s)}$	+1.50
$Cl_{2(g)} + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-_{(aq)}$	+ 1.36
$O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	+ 1.23
$Br_{2(l)} + 2e^- \longrightarrow 2Br^-_{(aq)}$	+ 1.07
$2Hg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Hg^{2+}_{2(aq)}$	+ 0.92
$Hg^{2+}_{2(aq)} + 2e^- \longrightarrow 2Hg_{(l)}$	+ 0.85
$Ag^+_{(aq)} + e^- \longrightarrow Ag_{(s)}$	+ 0.80
$Fe^{3+}_{(aq)} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}_{(aq)}$	+ 0.77
$I_{2(s)} + 2e^- \longrightarrow 2I^-_{(aq)}$	+0.53
$O_{2(g)} + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-_{(aq)}$	+ 0.40
$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cu_{(s)}$	+ 0.34
$Sn^{4+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}_{(aq)}$	+ 0.13
$2H^+_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow H_{2(g)}$	0.00
$Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Pb_{(s)}$	– 0.13
$Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Sn_{(s)}$	– 0.14
$Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Ni_{(s)}$	– 0.25
$Co^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Co_{(s)}$	– 0.28
$Cd^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cd_{(s)}$	– 0.40
$Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Fe_{(s)}$	– 0.44
$Cr^{3+}_{(aq)} + 3e^- \longrightarrow Cr_{(s)}$	– 0.74
$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Zn_{(s)}$	– 0.76
$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_{2(g)} + 2OH^-_{(aq)}$	– 0.83
$Mn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Mn_{(s)}$	– 1.18
$Al^{3+}_{(aq)} + 3e^- \longrightarrow Al_{(s)}$	– 1.66
$Be^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Be_{(s)}$	– 1.85
$Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Mg_{(s)}$	– 2.37
$Na^+_{(aq)} + e^- \longrightarrow Na_{(s)}$	– 2.71
$Ca^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Ca_{(s)}$	– 2.87
$Ba^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Ba_{(s)}$	– 2.90
$K^+_{(aq)} + e^- \longrightarrow K_{(s)}$	– 2.93
$Li^+_{(aq)} + e^- \longrightarrow Li_{(s)}$	– 3.05

ولتوضيح عملية قياس الجهود القياسية للاقطاب باستخدام قطب الهيدروجين القياسي، نأخذ على سبيل المثال خلية مكونة من قطب الخارصين كأنود وقطب الهيدروجين ككاثود والموضحة في الشكل جانباً، فعند قياس جهد الخلية القياسي E^{o}_{cell} لهذه الخلية وحسب العلاقة:

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{anode} + E^{o}_{cathode}$$



قطب الخارصين (الآنود) تأكسد — قطب الهيدروجين (الكاثود) اختزال

وجد ان قيمة E^{o}_{cell} لهذه الخلية تساوي $+0.763$ V وبما ان جهد (SHE) يساوي صفراً فعليه.

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{anode} + E^{o}_{cathode}$$

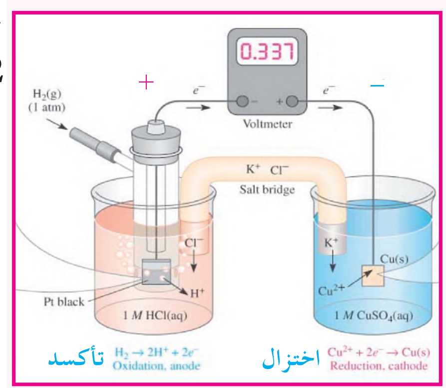
$$0.763\ V = E^{o}_{anode} + 0.0\ V$$

$$E^{o}_{anode} = +0.763\ V$$

وهذا يعني ان جهد التأكسد القياسي للخارصين يساوي $+0.763$ V ولذلك يكون جهد الاختزال القياسي له مساوٍا الى -0.763 V، اي ان جهد الخلية القياسي يمثل الجهد القياسي لقطب الخارصين لان القطب الاخر المربوط معه هو (SHE).

تمرين 4-4

للخلية الموضحة في الشكل ادناه المكونة من قطب الهيدروجين كأنود وقطب النحاس ككاثود. احسب الجهد القياسي لقطب النحاس، اذا علمت ان جهد الخلية القياسي الذي تمت قراءته في مقياس الجهد يساوي $+0.337$ V.



قطب النحاس (الكاثود)   قطب الهيدروجين (الآنود)

ج: $+0.337$ V

يمكن استخدام جدول جهود الاختزال القياسية للعناصر لمقارنة قوتها عند استخدامها كعوامل مؤكسدة وعوامل مختزلة، حيث تعُد قيم جهود الاختزال القياسية مقياسا عمليا للقدرة على التاكسد والاختزال. ولابد ان نعرف النقاط التالية المهمة حول هذا الجدول عند استخدامة في الحسابات.

1- قيم الجهود القياسية للاقطاب في الجدول 4-2 تمثل جهود الاختزال القياسية لها.

2- تقل جهود الاختزال القياسية كلما اتجهنا الى اسفل الجدول وهذا يعني زيادة سهولة تأكسدها اي زيادة قوتها كعوامل مختزلة حيث يبدأ من الاعلى لاكبر جهد اختزال $+2.87$ V لعنصر الفلور.

$$F_{2(g)} + 2e^{-} \longrightarrow 2F^{-}_{(aq)} \qquad E^{o}_{cathode} = +2.87\ V$$

الى الاسفل لاوطأ جهد اختزال -3.04 V لعنصر الليثيوم.

$$Li^{+}_{(aq)} + e^{-} \longrightarrow Li_{(s)} \qquad E^{o}_{cathode} = -3.04\ V$$

لذا يُعد Li^{+} هو العامل المؤكسد الاضعف لكونه المادة الاصعب في الاختزال. وبالمقابل يكون عنصر F هو العامل المختزل الاضعف لكونه المادة الاصعب في التأكسد.

3- الجهد القياسي لاي خلية يشكل احد اقطابها قطب الهيدروجين القياسي (SHE) يساوي الجهد القياسي لقطب العنصر القياسي المربوط مع قطب الهيدروجين القياسي في الخلية كما موضح في المثال اعلاه.

4- ان ميل تفاعل نصف الخلية الذي يحدث عند الانود (تأكسد) في قطب معين (قيمة جهد التأكسد القياسي E^{o}_{anode}) هو عكس ميل تفاعل نصف

الخلية الذي يحدث عند الكاثود (اختزال) (قيمة جهد الاختزال القياسي $E^{o}_{cathode}$) للقطب نفسه. فعلى سبيل المثال جهد القطب لتفاعل الاختزال لنصف الخلية في قطب الليثيوم يساوي $-3.04\ V$، فان جهد القطب لتفاعل التأكسد لنصف الخلية في هذا القطب يساوي $+3.04\ V$.

$$Li^{+}_{(aq)} + e^{-} \longrightarrow Li_{(s)} \qquad E^{o}_{cathode} = -3.04\ V$$

$$Li_{(s)} \longrightarrow Li^{+}_{(aq)} + e^{-} \qquad E^{o}_{anode} = +3.04\ V$$

4-7-4 حساب جهد الخلية القياسي

عند حساب جهد الخلية القياسي يجب مراعاة النقاط الاتية:

1- يتم اختيار قطب الانود للعنصر الذي يمتلك اقل جهد اختزال قياسي. بينما يتم اختيار قطب الكاثود للعنصر الذي يمتلك اعلى جهد اختزال قياسي.

2- يجب ان يكون عدد الالكترونات المفقودة عند قطب الانود (عملية التأكسد) مساوٍا لعدد الالكترونات المكتسبة عند قطب الكاثود (عملية الاختزال). وفي حال انها غير متساوية فيجب اخذ المضاعف المشترك الأصغر لاعداد الالكترونات حتى يتم حذفها من طرفي تفاعلات نصفي الخلية والحصول على التفاعل العام للخلية الخالي من الالكترونات.

انتبه !

الخواص المركزة هي تلك الخواص التي لاتعتمد على كمية المادة. راجع التعريف في الفصل الاول ص26 .

3- في حال كون عدد الالكترونات المفقودة في عمليه التأكسد غير مساوية لعدد الالكترونات المكتسبة في عملية الاختزال واخذ المضاعف المشترك الأصغر. وعند ضرب طرفي معادلات الاقطاب بعدد معين، فان قيمة جهد القطب القياسي تبقى ثابتة لا تتغير، وذلك لان الجهد من الخواص المركزة التي لا يعتمد على كمية المادة المشتركة في التفاعل وإنما يعتمد على التركيز المولاري لايونات محلول القطب. فعلى سبيل المثال:

$$I_{2(s)} + 2e^{-} \longrightarrow 2\ I^{-}_{(aq)} \qquad E^{o}_{I_2/I^-} = 0.53\ V$$

$$2I_{2(s)} + 4e^{-} \longrightarrow 4\ I^{-}_{(aq)} \qquad E^{o}_{I_2/I^-} = 0.53\ V$$

4- تفاعلات نصفي الخلية هي تفاعلات انعكاسية، حيث يمكن لاي قطب ان يعمل كأنود او ككاثود، اعتماداً على الظروف التي يستعمل فيها.

5- لاستخراج قيمة جهد الخلية القياسي E^{o}_{cell} تكتب تفاعلات نصفي الخلية عند الاقطاب وتكتب امامها قيم جهودها القياسية ثم تستخدم العلاقة الاتية لحساب E^{o}_{cell}:

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{anode} + E^{o}_{cathode}$$

اما اذا اعطيت جهود الاختزال القياسية وتم اخذها من الجدول مباشرةً فيمكن استخدامها كما هي واستخدام العلاقة الاتية:

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{cathode} - E^{o}_{anode}$$

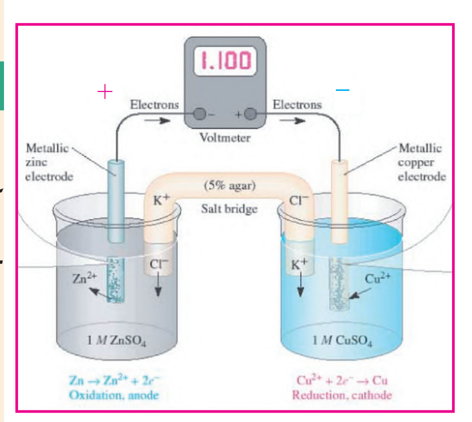
اي ان جهد الخلية القياسي يمثل الفرق بين جهدي الاختزال لقطبي الخلية.

6- اذا كانت قيمة جهد الخلية القياسي موجبة ($E^{o}_{cell} = +$) تكون تفاعلات اقطابها تلقائية. اما اذا كانت قيمة E^{o}_{cell} سالبة ($E^{o}_{cell} = -$) فتكون تفاعلات الاقطاب فيها غير تلقائية.

مثال 4-5

اكتب تفاعلات نصفي خلية دانيال الموضحة في الشكل المجاور وتفاعلها العام، واحسب جهد الخلية القياسي. اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية $E^{o}_{Cu^{2+}/Cu} = +0.34\ V$ و $E^{o}_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76\ V$.

(معلومة: نستخدم الرمز $E^{o}_{Cu^{2+}/Cu}$ لتبيان ان الجهد القياسي هو جهد اختزال).



الحـــل:

عند النظر الى قيم جهود الاختزال القياسية يجب ان نختار قطب النحاس ككاثود لانه يمتلك اعلى جهد اختزال قياسي وقطب الخارصين انوداً لانه يمتلك اقل جهد اختزال قياسي {النقطة (1)}.

$$Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \qquad E^{o}_{anode} = +0.76\ V$$

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cu_{(s)} \qquad E^{o}_{cathode} = +0.34\ V$$

لاحظ هنا اننا عكسنا اشارة جهد الاختزال القياسي للخارصين لاننا استعملناه كأنود {النقطة (4)}. نحصل على التفاعل العام للخلية من حاصل جمع تفاعلات نصفي الخلية اذا كان عدد الالكترونات المفقودة يساوي عدد الالكترونات المكتسبة كما هو في تفاعلات هذه الخلية.

$$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{anode} + E^{o}_{cathode}$$

$$E^{o}_{cell} = (+0.76\ V) + (+0.34\ V) = 1.10\ V$$

ملاحظة: ويمكن حساب جهد خلية دانيال القياسي باستخدام العلاقة:

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{cathode} - E^{o}_{anode}$$

على شرط ان ناخذ قيم جهود الاختزال القياسية من الجدول مباشرةً بدون تغيير وعلى الشكل الاتي:

$$E^{o}_{cell} = 0.34\ V - (-0.76\ V) = 1.10\ V$$

تمرين 4-5

احسب جهد الخلية القياسي لخلية تم عملها من قطب الكادميوم Cd المغمور في محلول 1 M من نترات الكادميوم وقطب الكروم Cr المغمور في 1 M نترات الكروم. اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية $E^{o}_{Cd^{2+}/Cd} = -0.40\ V$ و $E^{o}_{Cr^{3+}/Cr} = -0.74\ V$.

ج: $+0.34\ V$

4-7-5 انواع الاقطاب Types of Electrodes

كما هو معلوم تتكون اي خلية كلفانية من قطبين هما الانود والكاثود. وعند تصميم اي خلية لابد ان نعرف فكرة عن الاقطاب المستخدمة في تصنيع هذا

النوع من الخلايا، وسنتطرق هنا الى الانواع الشائعة من الاقطاب المستخدمة في بناء الخلايا الكلفانية.

1 – قطب الفلز / ايون الفلز

يتكون هذا النوع من الاقطاب من غمر لوح من الفلز في محلول ايونات ذلك الفلز، مثال ذلك قطب الخارصين (Zn/Zn^{2+}) الذي يتكون من غمر لوح من الخارصين في محلول كبريتات الخارصين، ويكون تفاعل القطب على الصور التالية، عند استخدامه كأنود او ككاثود:

اختزال (الكاثود) $$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Zn_{(s)}$$

تأكسد (الانود) $$Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$$

2 – القطب الغازي

ويتكون من ضخ غاز خلال انبوبة زجاجية بضغط معين داخل محلول يحتوي على ايونات ذلك الغاز. ولكون الغاز غير موصل للتيار الكهربائي يستخدم عادة سلك من البلاتين كعنصر خامل يكون مثبت في الانبوبة الزجاجية ليعمل كسطح موصل للتيار الكهربائي. وعلى سبيل المثال، ضخ غاز الهيدروجين بضغط 1 atm في محلول يحتوي على ايونات الهيدروجين كمحلول HCl. وتفاعل الانود لقطب الهيدروجين الذين يحدث عند سطح قطعة البلاتين يكون على الصورة الاتية:

تأكسد (الانود) $$H_{2(g)} \longrightarrow 2H^+_{(aq)} + 2e^-$$

او ضخ غاز الكلور في محلول يحتوي على ايونات الكلور كمحلول HCl او NaCl. ويكون تفاعل الكاثود لقطب الكلور الذي يحدث على سطح قطعة البلاتين على الشكل الاتي:

اختزال (الكاثود) $$Cl_{2(g)} + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-_{(aq)}$$

3– أقطاب التأكسد والاختزال

تتكون عادة من غمر سلك من البلاتين اوعمود من الكرافيت في محلول يحتوي على ايونات عنصر له حالتي تأكسد مختلفتين. وعلى سبيل المثال، غمر سلك من البلاتين في محلول يحتوي على ايونات Fe^{2+} و Fe^{3+} (او في محلول يحتوي على ايونات Sn^{2+} و Sn^{4+}). حيث يمكن كتابة تفاعلات التأكسد عندما يكون هذا القطب انوداً على الصورة الاتية:

$$Fe^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Fe^{3+}_{(aq)} + e^-$$

تمرين 6-4

هل يمكن حدوث كل من تفاعلات التأكسد والاختزال الممثلة بالمعادلات التالية تحت الظروف القياسية بشكل تلقائي، اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية

$E^o_{Co^{2+}/Co} = -0.28\ V$

و $E^o_{Ni^{2+}/Ni} = -0.25\ V$

و $E^o_{Fe^{2+}/Fe} = -0.44\ V$

و $E^o_{Au^{3+}/Au} = +1.50\ V$.

$$Ni_{(s)} + Co^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Ni^{2+}_{(aq)} + Co_{(s)}$$

$$3Fe_{(s)} + 2Au^{3+}_{(aq)} \longrightarrow 3Fe^{2+}_{(aq)} + 2Au_{(s)}$$

ج : غير تلقائي ; تلقائي.

6-7-4 التعبير عن الخلية الكلفانية كتابةً

تستخدم في احيان كثيرة طريقة الترميز للتعبير عن الخلية الكلفانيةكتابة ولذلك يجب ان نتعلم اولاً طريقة التعبير عن الاقطاب كتابةً ومن ثم استعمال ذلك للتعبير عن الخلية. للتعبيرعن قطب فلز / ايون الفلز، ولناخذ مثلاً قطب الخارصين المغمور في محلول كبريتات الخارصين في تفاعل الاختزال الذي يعبر عنه كالآتي:

تفاعل اختزال (الكاثود) $Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Zn_{(s)}$

يعبر عنه كما يظهر في معادلة نصف الخلية حيث يوضع رمز ايون الفلز اولاً وبجانبه يوضع بين قوسين تركيزه المولاري ثم يُرسم خط عمودي ثم يُكتب رمز الفلز وعلى الصورة الاتية :

$Zn^{2+}\,(1\,M)|\ Zn$

او تفاعل تأكسد :

تفاعل تأكسد (الانود) $Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$

في هذه الحالة يكتب رمز الفلز اولاً ثم يرسم خط عمودي ثم يكتب رمز ايون الفلز وبجانبه يوضع بين قوسين تركيزه المولاري وذلك كما يظهر التسلسل في معادلة نصف الخلية :

$Zn\,|\,Zn^{2+}\,(1M)$

يمثل الخط العمودي حد الطور ، فنلاحظ ان الخارصين في الطور الصلب (s) وايونات الخارصين في محلولها المائي (aq) طور سائل وعليه يُرسم خطاً عمودياً لتبيان الحد الفاصل بين الطورين. ويجب وضع تركيز المحلول بعد رمز الايون، حيث يمثل (1 M) التركيز القياسي واحد مولاري.

اما التعبير عن القطب الغازي كتابة فيمكن توضيحه في التعبير عن قطب الهيدروجين كتابةً. فمثلاً في تفاعل التأكسد :

تفاعل تأكسد (الانود) $H_{2(g)} \longrightarrow 2H^+_{(aq)} + 2e^-$

يعبر عن القطب بوضع مكونات تفاعل نصف الخلية كما يظهر تسلسلها في معادلة القطب، يوضع رمز غاز الهيدروجين اولاً وبجانبه يكتب بين قوسين قيمة ضغط الغاز (هكذا الحال بالنسبة للغازات) ثم يكتب رمز ايون الغاز وبجانبه يوضع تركيزه المولاري.

$Pt\,|\,H_2\,(1\,atm)\,|\,H^+\,(1\,M)$

ولكون الغاز غير موصل للتيار الكهربائي يستخدم معه سلك من البلاتين لهذا الغرض حيث يكتب في اول التعبير اذا استخدم انوداً وفي اخره اذا استعمل كاثوداً. اما في اقطاب التأكسد والاختزال فيعبر عن القطب كتابة على الصورة التالية لقطب يحتوي محلوله على ايونات Fe^{2+} و Fe^{3+} لتفاعل التأكسد كالاتي :

تفاعل تأكسد (الانود) $Fe^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Fe^{3+}_{(aq)} + e^-$

$Pt\,|\,Fe^{2+}\,(1\,M)\,;\,Fe^{3+}\,(1\,M)$

وهذا النوع من المحاليل غير موصل للتيار الكهربائي شأنه شأن الغازات لذا يجب غمر سلك من البلاتين في داخله وكتابة رمز البلاتين Pt عند التعبير عن القطب كتابة، كما في التعبير عن القطب الغازي. ويلاحظ هنا وضع (;) بين رمزي الآيونين لكونهما موجودين في نفس المحلول.

طالما اننا تعلمنا التعبير عن الاقطاب كتابة، يمكننا الان بسهولة التعبير عن الخلية كتابة وذلك بدمج قطبي الانود (تأكسد) والكاثود (اختزال). وللتعبير عن الخلية كتابةً يكتب تفاعل التأكسد عند قطب الانود على اليسار، اما تفاعل الاختزال عند قطب الكاثود فيكتب على اليمين ويفصل بينهما عادة خطان عموديان متوازيان يمثلان الجسر الملحي في الخلية.

وعلى سبيل المثال، للتعبير عن خلية دانيال ذات التفاعل العام:

$$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

يعبر عن هذه الخلية كتابة على الصورة الاتية:

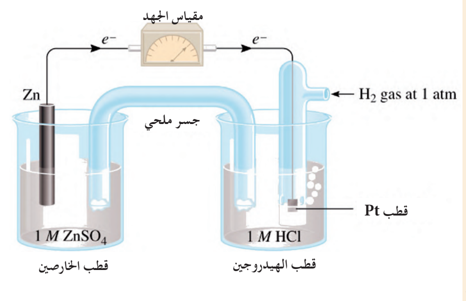
تفاعل الاختزال عند الكاثود || تفاعل التأكسد عند الانود

$$Zn \mid Zn^{2+}\ (1\ M) \parallel Cu^{2+}\ (1\ M) \mid Cu$$

يمثل الخطان العموديان في الوسط الجسر الملحي في الخلية.

مثال 4–6

عبر عن الخلية الموضح شكلها في الرسم المجاور كتابةً ثم اكتب تفاعلات نصفي الخلية وتفاعلها العام.



الحـل:

تفاعل التأكسد عند الانود: $Zn_{(s)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$

تفاعل الاختزال عند الكاثود: $2H^+_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow H_{2(g)}$

والتفاعل العام للخلية الناتج من حاصل جمع تفاعلي نصف الخلية يكون كالاتي:

$$Zn_{(s)} + 2H^+_{(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$$

ويعبر عن هذه الخلية كتابةً على الصورة الاتية:

$$Zn \mid Zn^{2+}\ (1\ M) \parallel H^+\ (1\ M) \mid H_2\ (1\ atm) \mid Pt$$

4-7-7 العلاقة بين جهد الخلية E°_{cell} وطاقة كبس الحرة القياسية $\Delta^\circ G$ وثابت الاتزان K_{eq}

كما عرفنا ان الخلايا الكلفانية تحول الطاقة الكيميائية الى طاقة كهربائية لانجاز شغل. ان الطاقة الكهربائية {بوحدة الجول (J)} التي تنتجها الخلية تساوي جهد الخلية E°_{cell} بوحدة الفولت (V) مضروبا في الشحنة الكهربائية الكلية بوحدة الكولوم (C) (Columb) المارة خلال الخلية.

الطاقة الكهربائية (J) = جهد الخلية (V) × الشحنة الكلية (C)

انتبه !

ان حاصل ضرب وحدة الكولوم (C) في وحدة الفولت (V) تساوي وحدة الجول (J).

لذا فوحدة الجول تساوي حاصل ضرب وحدة الفولت (V) في وحدة الشحنة بالكولوم (C)، اي ان:

$$1\ J = 1V \times 1C$$

والشحنة الكلية المارة في الخلية تساوي حاصل ضرب عدد مولات الالكترونات (n) في الشحنة الكلية لمول واحد من الالكترونات التي تسمى بالفاراداي (Faraday) ويرمز لها بالرمز (F). اي ان الشحنة الكلية المارة في الخلية تساوي ($n \times F$). وكما هو معروف ان المول الواحد يحتوي على عدد افوكادرو (N_A) من الالكترونات، لذا فالفاراداي (F) يساوي حاصل ضرب شحنة الالكترون في عدد افوكادرو.

F = شحنة الالكترون (e^-) × عدد افوكادرو (N_A)

وبالتعويض عن قيمة عدد افوكادرو $N_A = 6.023 \times 10^{23}$ وقيمة شحنة الالكترون $e^- = 1.6 \times 10^{-19}$ C نحصل على :

$$F = 6.023 \times 10^{23} \times 1.6 \times 10^{-19} (C) = 96478 \ C / mol.e^-$$

تقرب هذه القيمة الى $96500 \ C / mol.e^-$ في الحسابات الكيميائية.

لذا فالطاقة الكهربائية تساوي :

الطاقة الكهربائية (J) = الشحنة الكلية (nF) × جهد الخلية (E^o_{cell})

$= nFE^o_{cell}$

ان الطاقة الكهربائية الناتجة من الخلايا الكلفانية (nFE^o_{cell}) تساوي عكس اشارة طاقة كبس الحرة القياسية $\Delta^o G$ وعليه:

$$\Delta^o G = - nFE^o_{cell} \qquad (1)$$

وكما هو معروف انه عندما تكون قيمة الطاقة الحرة سالبة فإن ذلك يعني ان التفاعل تلقائي. وفي العلاقة (1) في اعلاه ولكي تصبح قيمة $\Delta^o G$ سالبة لابد ان تكون اشارة E^o_{cell} موجبة. وعليه كلما كانت قيمة E^o_{cell} للخلية موجبة اكثر كلما زادت تلقائية التفاعلات التي تجري عند اقطابها. نلاحظ ايضاً من العلاقة (1) انها لا تحتوي على تراكيز او ضغوط للاصناف التي تشترك في تفاعلات الخلية وكذلك انها لا تحتوي على درجة حرارة لذا فمن الممكن كتابتها بدلالة جهد الخلية القياسي E^o_{cell} وطاقة كبس الحرة القياسية $\Delta^o G$ وعلى الصورة الاتية :

$$\Delta^o G = - nFE^o_{cell} \qquad (2)$$

لقد تعرفنا سابقاً على العلاقة بين طاقة كبس الحرة القياسية $\Delta^o G$ وثابت الاتزان K_{eq} في فصل الاتزان الكيميائي والتي هي :

$$\Delta^o G = - RT \ln K_{eq} \qquad (3)$$

تمرين 4-7

التفاعل العام لخلية كلفانية هو الآتي :

$$Cl_{2(g)} + 2Ag_{(s)} \longrightarrow 2Cl^-_{(aq)} + 2Ag^+_{(aq)}$$

عبر عن الخلية كتابةً عند الظروف القياسية ثم بين تفاعلي التأكسد والاختزال.

تمرين 4-8

هل بامكان محلول HCl اذابة فلز الفضة الموجود في محلول يحتوي على ايون الفضة Ag^+ بتركيز (1M) للخلية التالية، علما ان جهد الاختزال القياسي للفضة $E^o_{Ag^+/Ag} = +0.80$ V .

(معلومة : يقصد بذوبان الفلز في المحلول هي حدوث التفاعل بشكل تلقائي).

$$Ag \,|\, Ag^+ (1\,M) \,||\, H^+ (1\,M) \,|\, H_2 (1\,atm) \,|\, Pt$$

ج : لا يذيب الفلز.

وعند التعويض عن قيمة $\Delta^{o}G$ من المعادلة (3) في المعادلة (2) نحصل على :

$$-RT\ln K_{eq} = -nFE^{o}_{cell} \quad (4)$$

وباعادة ترتيب المعادلة (4) نجد ان :

$$E^{o}_{cell} = \frac{RT}{nF}\ln K_{eq} \quad (5)$$

يمكن تبسيط المعادلة (5) بالتعويض عن قيمة درجة الحرارة $25^{o}C (298\ K)$ وقيمة $R=8.314 J/K.mole$ وقيمة $F=96500 C/mol.e^{-}$ لنحصل على :

$$E^{o}_{cell} = \frac{8.314\ (J/K.\ mol) \times 298\ (K)}{n \times 96500\ (C/mol.e^{-})}\ \ln K_{eq}$$

$$E^{o}_{cell} = \frac{0.026\ (V)}{n}\ \ln K_{eq}$$

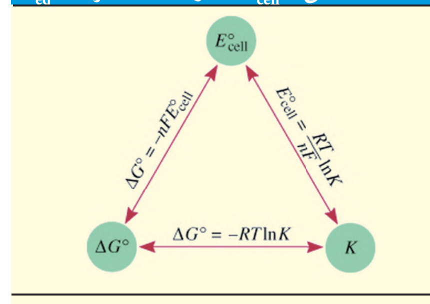
انتبه !

هذه العلاقة تستخدم فقط عندما تكون التفاعلات عند درجة حرارة $25^{o}C (298\ K)$.

حيث ان n عدد مولات من الالكترونات التي تشترك في تفاعل التأكسد والاختزال والتي يتم حذفها عند جمع تفاعلي نصفي الخلية لايجاد التفاعل العام. تستخدم هذه المعادلة فقط عندما يكون تفاعل الخلية عند درجة حرارة $25^{o}C (298\ K)$. يوضح الجدول (4 – 3) العلاقة بين الطاقة الحرة القياسية $\Delta^{o}G$ وجهد الخلية القياسي E^{o}_{cell} وثابت الاتزان K_{eq} للتفاعل العام للخلية.

الجدول 4-3

العلاقة بين الطاقة الحرة القياسية $\Delta^{o}G$ وجهد الخلية القياسي E^{o}_{cell} وثابت الاتزان K_{eq}



$\Delta^{o}G$	K_{eq}	E^{o}_{cell}	التفاعل تحت الظروف القياسية
سالبة	$K_{eq} > 1$	موجبة	يفضل تكوين النواتج
صفر	$K_{eq} = 1$	صفر	النواتج والمتفاعلات متساوية بالافضلية
موجبة	$K_{eq} < 1$	سالبة	يفضل تكوين المتفاعلات

مثال 4 – 7

خلية كلفانية قياسية تفاعلها العام كالاتي :

$$2Ag^{+}_{(aq)} + Pb_{(s)} \longrightarrow 2Ag_{(s)} + Pb^{2+}_{(aq)}$$

احسب قيمة $\Delta^{o}G$ وثابت الاتزان K_{eq} عند درجة حرارة $25^{o}C$ علماً ان جهود الاختزال القياسية $E^{o}_{Pb^{2+}/Pb} = -0.13\ V$ و $E^{o}_{Ag^{+}/Ag} = +0.80\ V$.

الحـل :

نكتب تفاعلات نصفي الخلية عند الانود (تاكسد) والكاثود (اختزال)

$$Pb_{(s)} \longrightarrow Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \qquad E^{o}_{Pb^{2+}/Pb} = +0.13\ V$$

$$2Ag^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \longrightarrow 2Ag \qquad E^{o}_{Ag^{+}/Ag} = +0.80\ V$$

وبالجمع نحصل على التفاعل العام للخلية

$$2Ag^{+}_{(aq)} + Pb_{(s)} \longrightarrow 2Ag_{(s)} + Pb^{2+}_{(aq)}$$

ويمكن حساب جهد الخلية القياسي E^{o}_{cell}.

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{anode} + E^{o}_{cathode}$$

$$E^{o}_{cell} = (+0.13\ V) + (+0.80\ V) = +0.93\ V$$

تحسب قيمة الطاقة الحرة القياسية ΔG^{o} من خلال علاقتها مع جهد الخلية القياسي E^{o}_{cell}

$$\Delta G^{o} = -nFE^{o}_{cell} = -2 \times 96500\ (C/mol.e^{-}) \times 0.93\ (V)$$

$$= -179490\ J/mol$$

ولحساب ثابت الاتزان K_{eq} تستخدم العلاقة الاتية :

$$E^{o}_{cell} = \frac{RT}{nF} \ln K_{eq}$$

ولكون التفاعل يحدث عند درجة حرارة $25^{o}C$ (298 K) وقيمة $n=2$ لان عدد الالكترونات المحذوفة من طرفي تفاعلات نصفي الخلية تساوي 2 تكون العلاقة كالاتي :

$$+0.93\ V = \frac{0.026\ (V)}{2} \ln K_{eq}$$

وبحل المعادلة نحصل على قيمة K_{eq}

$$K_{eq} = 2.5 \times 10^{31}$$

تمرين 4 – 9

احسب التغير في طاقة كبس الحرة القياسية لتفاعل الخلية القياسي الاتية عند درجة حرارة $25^{o}C$.

$$3Hg_{2\,(aq)}^{2+} + 2Cr_{(s)} \longrightarrow 6Hg_{(l)} + 2Cr^{3+}_{(aq)}$$

اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية

$$E^{o}_{Hg_2^{2+}/Hg} = +0.85\ V$$

و $E^{o}_{Cr^{3+}/Cr} = -0.74 V$

ج : $-920610\ J/mol$

4-7-8 اعتماد جهد الخلية على التركيز (معادلة نيرنست)

لقد ركزنا حتى الان على تفاعلات التاكسد والاختزال التي فيها المواد المتفاعلة والناتجة لتفاعلات الاقطاب في حالتها القياسية، وهي ان تركيزها المولاري يساوي الواحد الصحيح (1 M) . ولكننا نحتاج ايضاً في احيان كثيرة الى التعامل مع تراكيز تختلف عن (1 M) . لذا من الضروري ايجاد علاقة تربط جهد الخلية غير القياسي E_{cell} مع تراكيز مكونات الخلية.

لقد تعرفنا في الثرموداينمك على العلاقة التي تربط الطاقة الحرة القياسية $\Delta^{o}G$ مع الطاقة الحرة غير القياسية $\Delta^{o}G$، فللتفاعل العام الاتي :

$$aA + bB \longrightarrow gG + hH$$

ترتبط الطاقة الحرة ΔG مع الطاقة الحرة القياسية $\Delta^{o}G$ لهذا التفاعل العام بالعلاقة الاتية :

$$\Delta G = \Delta^{o}G + RT \ln \frac{[G]^{g}[H]^{h}}{[A]^{a}[B]^{b}} \qquad (1)$$

حيث $\Delta^{o}G$ الطاقة الحرة القياسية و R ثابت الغازات ويساوي بوحدات الطاقة ($R = 8.314\ J/K.mol$) و T درجة الحرارة بوحدة الكلفن (K)، و ΔG هي الطاقة الحرة غير القياسية.

وحاصل القسمة $\frac{[G]^{g}[H]^{h}}{[A]^{a}[B]^{b}}$ يرمز له بالرمز (Q) (Q من Quotient وتعني حاصل القسمة).

تمرين 4 – 10

لتفاعل الخلية القياسي التالي عند درجة حرارة $25^{o}C$.

$$2Fe^{3+}_{(aq)} + 2I^{-}_{(aq)} \longrightarrow 2Fe^{2+}_{(aq)} + I_{2(s)}$$

اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية

$$E^{o}_{I_2/I^{-}} = +0.53\ V$$ و

$E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0.77\ V$ ، احسب :

أ– جهد الخلية القياسي.

ب– طاقة كبس الحرة القياسية.

ج– ثابت الاتزان.

ج : أ– $+0.24\ V$

ب– $-46320\ J/mol$

ج– 1×10^{8}

لذا يمكن كتابة المعادلة (1) على الصورة الاتية :

$$\Delta G = \Delta^{o} G + RT \ln Q \qquad (2)$$

ومن العلاقة بين الطاقة الحرة القياسية وغير القياسية مع جهد الخلية :

$$\Delta G = - nFE_{cell} \qquad (3)$$

$$\Delta^{o} G = - nFE^{o}_{cell} \qquad (4)$$

وبتعويض قيم ΔG و $\Delta^{o} G$ من المعادلة (3) و (4) في المعادلة (2) نحصل على :

$$- nFE_{cell} = - nFE^{o}_{cell} + RT \ln Q \qquad (5)$$

وبقسمة المعادلة (5) على $- nF$ نحصل على :

$$E_{cell} = E^{o}_{cell} - \frac{RT}{nF} \ln Q \qquad (6)$$

تسمى المعادلة (6) بمعادلة نيرنست (**Nernest equation**) وهي التي تربط جهد الخلية E_{cell} مع جهد الخلية القياسي E^{o}_{cell} من خلال حاصل القسمة Q . وعندما تكون تراكيز المواد المتفاعلة والناتجة بحالتها القياسية اي (1 M) تصبح قيمة Q مساوية الى الواحد الصحيح وقيمة ln Q تساوي صفراً، فيصبح الحد الثاني من المعادلة (6) صفرا اي تكون $E_{cell} = E^{o}_{cell}$.

يمكن تبسيط المعادلة (6) بالتعويض عن قيمة درجة الحرارة $25^{o}C$ (298 K) وقيمة $R = 8.314\ J / K . mol$ وقيمة $F = 96500\ C / mol.e^{-}$ لنحصل على :

$$E_{cell} = E^{o}_{cell} - \frac{0.026\ V}{n} \ln Q \qquad (7)$$

تستخدم هذه المعادلة فقط عندما يكون تفاعل الخلية عند درجة حرارة $25^{o}C$ (298 K) .

تمكننا معادلة نيرنست من حساب E_{cell} كدالة لتراكيز المواد المتفاعلة والناتجة في تفاعل الخلية. وعلى سبيل المثال خلية دانيال ذات التفاعل العام :

$$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

يمكن كتابة معادلة نيرنست لهذه الخلية التي جهدها القياسي يساوي 1.10 V عند درجة حرارة $25^{o}C$ على الشكل الاتي :

$$E_{cell} = E^{o}_{cell} - \frac{0.026\ V}{n} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

يجب العلم ان تراكيز المواد الصلبة والسائلة في التفاعل العام للخلية يساوي الواحد الصحيح اي $[Cu] = 1$ و $[Zn] = 1$ لذا لا تظهر في حاصل القسمة .

مثال 4 – 8

احسب جهد الخلية E_{cell} عند درجة الحرارة $25^{o}C$ للخلية التي تفاعلها العام:

$$2Ag^{+}_{(aq)} + Cu_{(s)} \longrightarrow 2Ag_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)}$$

اذا علمت ان تراكيز الايونات $[Cu^{2+}] = 0.01\ M$ و $[Ag^{+}] = 0.01\ M$.

وجهودالاختزالالقياسية $E^{o}_{Cu^{2+}/Cu} = +0.34\ V$ و $E^{o}_{Ag^{+}/Ag} = +0.80\ V$

الحـــل:

نكتب تفاعلات نصفي الخلية عند الانود (تأكسد) والكاثود (اختزال)

$$Cu_{(s)} \longrightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \qquad E^{o}_{anode} = -0.34\ V$$

$$2Ag^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \longrightarrow 2Ag_{(s)} \qquad E^{o}_{cathode} = +0.80\ V$$

التفاعل العام للخلية.

$$2Ag^{+}_{(aq)} + Cu_{(s)} \longrightarrow 2Ag_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)}$$

ويمكن حساب جهد الخلية القياسي E^{o}_{cell}.

$$E^{o}_{cell} = E^{o}_{anode} + E^{o}_{cathode}$$

$$E^{o}_{cell} = (-0.34\ V) + (+0.80\ V) = 0.46\ V$$

وباستخدام معادلة نيرنست نحسب E_{cell}

$$E_{cell} = E^{o}_{cell} - \frac{0.026\ V}{n} \ln \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^{+}]^{2}}$$

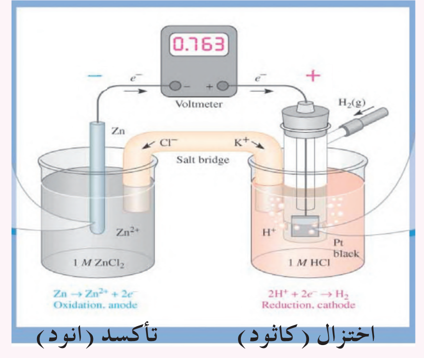
$$E_{cell} = 0.46\ V - \frac{0.026\ V}{2} \ln \frac{[0.01]}{[0.01]^{2}}$$

وبحل المعادلة نحصل على قيمة E_{cell}

$$E_{cell} = 0.40\ V$$

تمرين 4 – 11

باستخدام الخلية الكلفانية الموضحة في الشكل ادناه في تجربة وجد ان E_{cell} للخلية تساوي $0.73\ V$ عند $25^{o}C$. افترض ان $[Zn^{2+}] = 0.1\ M$ وضغط غاز الهيدروجين $1\ atm$. احسب التركيز المولاري لايونات H^{+}. اذا علمت ان $E^{o}_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76\ V$.



تأكسد (انود) اختزال (كاثود)

ج: $0.1\ mol/L$

تمرين 4 – 12

احسب E^{o}_{cell} و E_{cell} و ΔG للخلية الاتية:

$$Mg\,|\,Mg^{2+}(0.05\ M)\,||\,Sn^{2+}(0.04\ M)\,|\,Sn$$

اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية $E^{o}_{Sn^{2+}/Sn} = -0.14\ V$، $E^{o}_{Mg^{2+}/Mg} = -2.37\ V$.

ج: $+2.23\ V$; $+2.227\ V$; $-429811\ J/mol$;

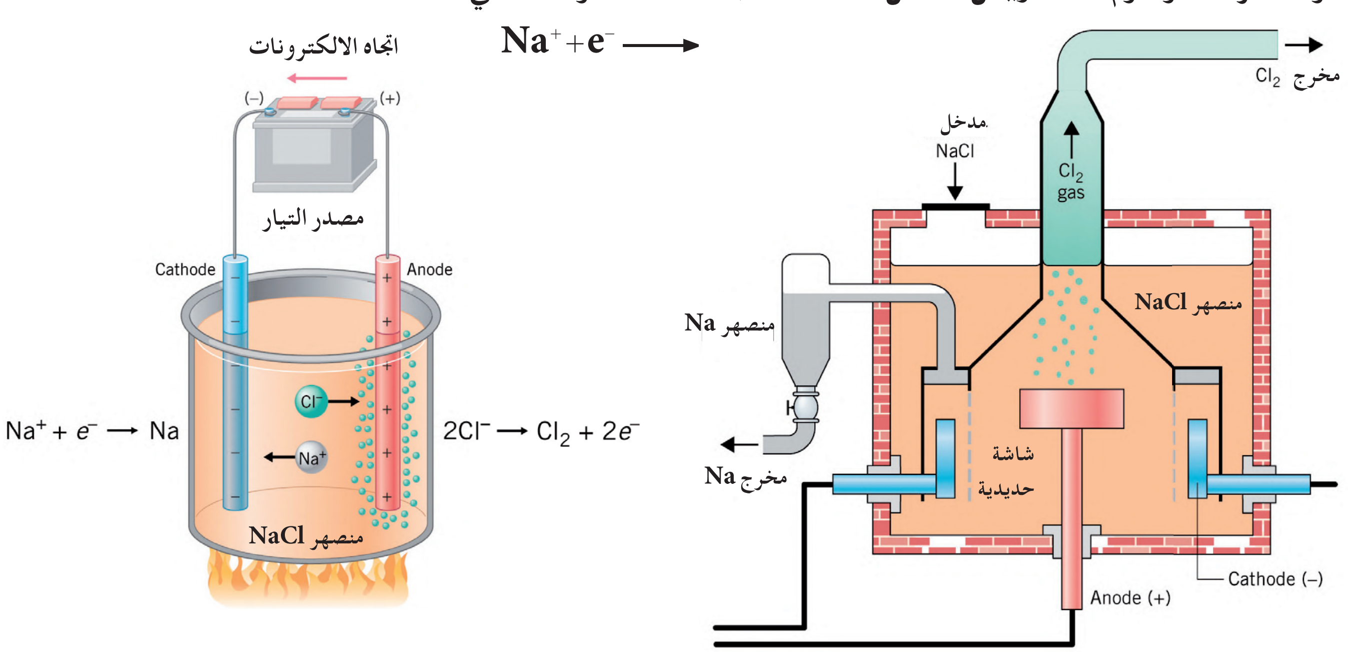
4 - 8 الخلايا الالكتروليتية Electrolyte Cells

وهي الخلايا المستهلكة للتيار الكهربائي، وفي هذه الخلايا تتحول الطاقة الكهربائية الى طاقة كيميائية. تجري تفاعلات الخلايا الالكتروليتية بشكل غير تلقائي، اي ان قيمة الطاقة الحرة لها تكون موجبة $(\Delta G = +)$. ان للخلايا الالكتروليتية تطبيقات مهمة في الصناعة. فعلى سبيل المثال، تستخدم خلايا التحليل الكهربائي في تنقية الفلزات وكذلك في عملية الطلاء الكهربائي. وسنتطرق في هذا الموضوع الى بعض الخلايا الالكتروليتية:

4- 8 - 1 خلية التحليل الكهربائي لمنصهر كلوريد الصوديوم

يعرف التحليل الكهربائي بانه العملية التي يتم فيها استخدام الطاقة الكهربائية لجعل تفاعل الخلية الالكتروليتية غير التلقائي يحدث. ان منصهركلوريد الصوديوم يحتوي على ايونات الصوديوم Na^{+} وايونات الكلوريد Cl^{-} حرة الانتقال. يوضح الشكل (4 - 7) الخلية الكهربائية لتحليل منصهر كلوريد الصوديوم التي تكون فيها الاقطاب مثل الكاربون او البلاتين مغمورة في منصهر كلوريد الصوديوم. وعند عملية التحليل الكهربائي فان الاختزال يحدث على الكاثود حيث تختزل ايونات Na^{+} فقط مكونة فلز الصوديوم Na ويُمثل تفاعل نصف الخلية عند الكاثود كالاتي:

$$Na^{+} + e^{-} \longrightarrow$$



الشكل 4-7
خلية التحليل الكهربائي لمنصهر كلوريد الصوديوم

وعند الانود تحدث عملية التاكسد، حيث تتاكسد ايونات الكلوريد Cl^{-} فقط وعندها يتحرر الكترون الى الانود عند تكون ذرة الكلور المتعادلة، وبعدئذ تتحد ذرتان من الكلور وتتحرر على شكل غاز الكلور Cl_2. يمكن كتابة نصف تفاعل الخلية الذي يجري عند الانود كالاتي:

$$2Cl^{-} \longrightarrow Cl_2 + 2e^{-}$$

ولموازنة الالكترونات يجب ان نضرب نصف تفاعل الاختزال (الكاثود) $\times 2$، وتحذف الالكترونات من طرفي معادلات نصفي الخلية، ثم يجمع تفاعلي نصف الخلية للحصول على التفاعل العام كالاتي:

نصف تفاعل الاختزال (الكاثود) $$2Na^{+} + 2e^{-} \longrightarrow 2Na$$

نصف تفاعل التأكسد (الانود) $$2Cl^{-} \longrightarrow Cl_2 + 2e^{-}$$

التفاعل العام للخلية $$2Na^{+} + 2Cl^{-} \longrightarrow 2Na + Cl_2$$

ويجب ابقاء الصوديوم مفصولاً عن غاز الكلور حتى لا يتفاعلا بشكلاً تلقائي لتكوين NaCl مرة ثانية.

4 - 8 - 2 خلايا الطلاء الكهربائي

عملية الطلاء الكهربائي طريقة يستخدم بها التحليل الكهربائي لطلاء فلز معين بطبقة رقيقة من فلز اخر، وللطلاء اهمية كبرى تتمثل بحماية المعادن من الصدأ او التآكل، تتركب خلية الطلاء من قطب الانود ويتكون من الفلز النقي المراد الطلاء به مثل الفضة النقية او الذهب النقي. اما الكاثود فيتكون من السطح المراد طلاؤه مثل ملعقة الطعام او ما شابهها.

يكون محلول الخلية حاوياً على احد املاح الفلز النقي المراد الطلاء به كنترات الفضة $(AgNO_3)$ او نترات الذهب $[Au(NO_3)_3]$ عندما يشكل الفضة او الذهب الانود. يبين الشكل (4 – 8) خلية طلاء تستخدم بها الفضة لطلاء شوكة الطعام. تعتمد جودة الطلاء على عاملين مهمين هما ان تكون شدة التيار الكهربائي المستخدم ضعيفة وتركيز ايونات الفلز المراد الطلاء به قليل.

اتجاه الالكترونات
(-) (+)
مصدر التيار
Cathode
Anode
Silver cyanide bath
لوح الفضة
تترسب الفضة على الشوكة
تذوب الفضة من هذا القطب

الشكل 4-8
خلية الطلاء الكهربائي

4 - 9 قوانين فاراداي Faraday Laws

استطاع العالم الانكليزي فاراداي (Faraday) بالتجارب العملية ان يبرهن قوانين التحليل الكهربائي والتي سميت بإسمه في بداية القرن التاسع عشر. وهذه القوانين تنص على الاتي :

القانون الاول :

تتناسب طردياً كتلة اي مادة تترسب على الكاثود او تذوب من الانود او تتحرر كغازات عند هذه الاقطاب مع كمية الكهربائية التي تمر خلال الخلية الكهربائية.

القانون الثاني :

تتناسب طردياً كتل المواد المختلفة التي تترسب على الكاثود او تذوب من الانود او تتحرر كغازات عند هذه الاقطاب، باستخدام نفس الكمية من الكهربائية مع الكتل المكافئة للمواد المختلفة.

وحتى يتم فهم اعمق لاستخدام هذه القوانين لا بد ان نعرف ما هي العمليات التي تجري عند الاقطاب في الخلية الالكتروليتية.

العمليات التي تجري عند قطب الكاثود:

ا – تختزل ايونات الفلز الى ذراته عند الكاثود وتترسب عليه .

ب – تتحرر عند الكاثود الغازات التي تحمل ايوناتها في المحلول شحنة موجبة مثل غاز الهيدروجين H_2 وغيره.

العمليات التي تجري عند الانود :

أ – تتأكسد الفلزات (اي تذوب) في محلول القطب اي ان الفلز يعاني ذوباناً او اضمحلالاً.

ب – تتحرر عند قطب الانود الغازات التي تحمل ايوناتها في المحلول شحنة سالبة مثل غاز الكلور Cl_2 والاوكسجين O_2.

قبل استخدام قوانين فاراداي في الحسابات لابد ان نتعرف على بعض المصطلحات والوحدات المستخدمة في هذه القوانين :

1– التيار الكهربائي يرمز له بالرمز (I) ووحدته الامبير (Ampere) ويرمز لهذه الوحدة بالرمز (A).

انتبه !

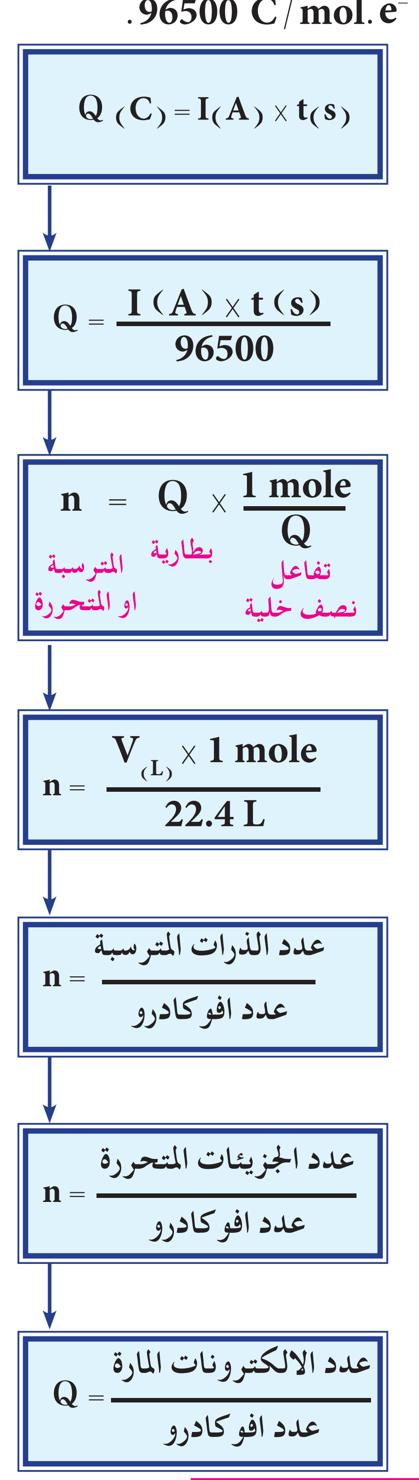
يجب التميز بين الرمز المستخدم لحاصل التفاعل Q وبين كمية الشحنة الكهربائية Q .

2- الشحنة الكهربائية ويرمز لها بالرمز (Q) ووحدتها الكولـــــوم (Coulomb) ويرمز للوحدة كما تقدم سابقاً بالرمز C . وقد تقاس الشـــــحنة الكهربائية بعدد مولات الالكترونات التي تســـــاوي الكولومات (Q) مقســـوما على الفاراداي F (حيث ان $F = 96500\ C / mol.e^-$) وهو عدد افوكادرو من الشحنات الكهربائية. والشحنة الكهربائية Q تســـاوي حاصل ضرب شدة التيار بوحدة الامبير (A) I في الزمن بوحدات الثانية (s) t اي ان :

$$Q_{(C)} = I_{(A)} \times t_{(s)}$$

ولتحويل الشحنة بدلالة عدد مولات الالكترونات تقسم Q على ثابت فاراداي $96500\ C / mol.e^-$.

$$Q_{(mol\ .\ e^-)} = \frac{I_{(A)} \times t_{(s)}}{96500_{(C/mol.e^-)}}$$



حيث الوحدة ($mol\ .\ e^-$) تعني عدد المولات من الالكترونات.

ان من الضروري توضيح المعنى الحسابي لقوانين فاراداي، فطالما ان كمية المواد المترسبة عند الكاثود اوالذائبة من الانود اوالمتحررة من الغازات عند القطبين تتناسب طرديا مع مكافأتها الغرامية عند مرور نفس الكمية من الكهربائية. ان هذا يعني ان امرار شحنة مول واحد من الالكترونات ($1\ mol\ .\ e^-$) والتي تكافئ 96500 C او واحد فاراداي فانه يرسب مكافئ غرامي واحد من العنصر على الكاثود او يذيب مكافئ غرامي واحد من العنصر عند الانود او يحرر مكافئ غرامي واحد من الغازات عند القطبين. ولتجنب اســـتخدام المكافئ الغرامي يمكن تحويل عدد مولات الالكترونات ($mol\ .\ e^-$) الى عدد المولات بواسطة عدد الالكترونات المفقودة او المكتسبة في تفاعل التاكسد والاختزال . لحل المسائل المتعلقة بقوانين فاراداي تُتبع الخطوات الموضحة في المخطط (6-1) كالاتي :

1- نستخرج الشحنة الكهربائية القادمة من البطارية بدلالة عدد مولات الالكترونات ($mol\ .\ e^-$) Q باستخدام العلاقة الاتية :

$$Q_{(mol\ .\ e^-)} = \frac{I_{(A)} \times t_{(s)}}{96500_{(C/mol.e^-)}}$$

2 - نستخدم عدد الالكترونات المفقودة او المكتسبة في تفاعلات نصفي الخلية للحصول على كمية الكهرباء ($mol\ .\ e^-$) Q اللازمة لترسيب او تحرير مول واحد من العنصر .

3- نجد عدد مولات العنصر المترسبة او المتحررة نتيجة لمرور التيار الكهربائي من البطارية باستخدام العلاقة الاتية :

$$n = Q \times \frac{1\ mole}{Q}$$

المترسبة او المتحررة   بطارية   تفاعل نصف خلية

4 - نحول عدد المولات (n mole) وذلك بضربها في الكتلة المولية M g / mol الى كتلة المواد المترسبة على الكاثود او الذائبة من الانود باستخدام العلاقة الاتية :

$$m_{(g)} = n_{(mol)} \times M_{(g/mol)}$$

او نحول عدد المولات الى حجم الغازات المتحررة بالظروف غير القياسية باستخدام قانون الغاز المثالي :

$$PV = nRT$$

مثال 4 – 9

لتفاعل نصف الخلية الاتي :
$$Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Mg_{(s)}$$

احسب عدد غرامات المغنيسيوم التي يمكن انتاجها من فلز المغنيسيوم عند امرار تيار شدته 25 A لفترة ساعة واحدة (1 hr) . علماً ان الكتلة الذرية للمغنيسيوم تساوي 24 . ماهي عدد ذرات المغنيسيوم المترسبة عند الكاثود تحت نفس الظروف .

الحــل :

وحدة الزمن في علاقة فاراداي هي الثانية لذا نحول الساعة الى ثواني :

$$t\,(s) = t\,(hr) \times \frac{3600\,(s)}{1\,(hr)}$$

$$= 1\,(\cancel{hr}) \times \frac{3600\,(s)}{1\,(\cancel{hr})} = 3600\ s$$

نجد كمية الكهربائية المارة في الخلية بدلالة عدد مولات الالكترونات .

$$Q\,(mol.e^-) = \frac{I\,(A) \times t\,(s)}{96500\,(C/mol.e^-)}$$

$$= \frac{25\,(A) \times 3600\,(s)}{96500\,(C/mol.e^-)} = 0.9\ mol.e^-$$

وحسب معادلة اختزال المغنيسيوم نجد ان $2\ mol.e^-$ ترسب 1 mole من المغنيسيوم لذا فعدد مولات المغنيسيوم تساوي:

$$n = Q \times \frac{1\ mole}{Q}$$

المترسبة او المتحررة   بطارية   تفاعل نصف خلية

$$n_{Mg}\,(mole) = 0.9\,\cancel{mol.e^-} \times \frac{1\,(mole)}{2\,(\cancel{mol.e^-})} = 0.45\ mole$$

ولتحويل عدد المولات الى كتلة نستخدم العلاقة الاتية :

$$n\,(mole) = \frac{m\,(g)}{M\,(g/mol)}$$

وبترتيب هذه المعادلة نحصل على الكتلة m بالغرامات

$$m\,(g) = n\,(mole) \times M\,(g/mol)$$

$$m\,(g) = 0.45\,(\cancel{mole}) \times 24\,(g/\cancel{mol}) = 10.8\ g$$

عدد الذرات = عدد المولات × عدد افوكادرو

$$= N_A\,(atoms\ /\ mol) \times n\,(mol)$$

$$= 6.023 \times 10^{23}(atoms/\cancel{mol}) \times 0.45(\cancel{mol})$$

عدد الذرات = 2.7×10^{23} atoms

تمرين 4 – 13

ماهي شدة التيار الذي يجب امراره في محلول كلوريد الذهب $AuCl_3$ لمدة 200 s ليرسب 3 g من الذهب عند الكاثود، الكتلة الذرية للذهب 197 .

ج : 21.7 A

تمرين 4 – 14

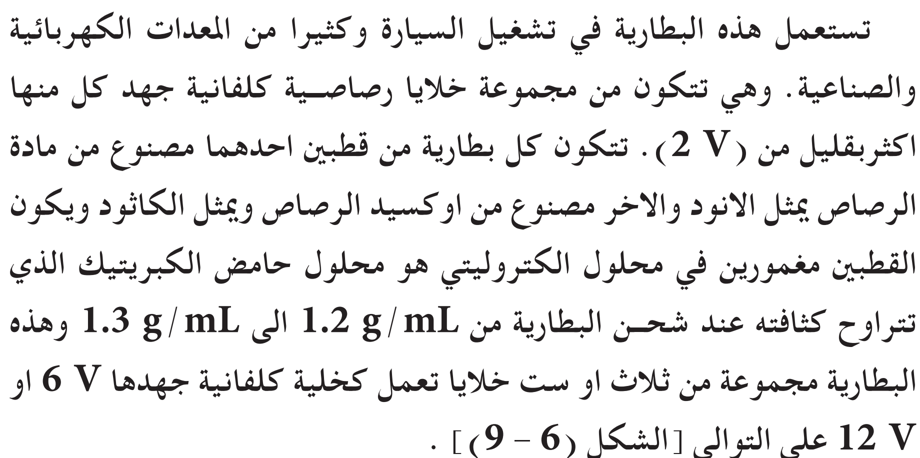
محلول من كبريتات النحاس $CuSO_4$ تركيزه 0.2 M وحجمه 600 mL . امرر فيه تيار كهربائي شدته 96.5 A . احسب الزمن اللازم لكي يتبقى 0.03 mol من ايون النحاس .

ج : 180 s

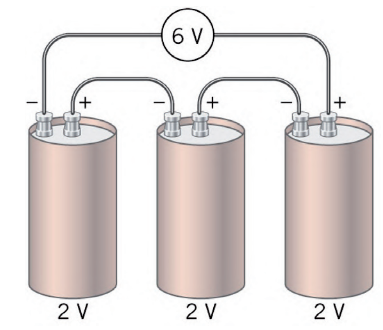
10 - 4 البطاريات (النضائد) وخلايا الوقود Battries and Fuel Cells

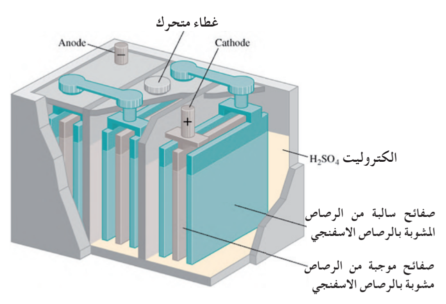
عادة ما تسمى الخلايا الكلفانية بالبطاريات وتصنف الى نوعين: بطاريات اولية وهي التي لا يمكن اعادة شحنها، وبطاريات ثانوية وهذه يمكن اعادة شحنها. والبطارية عادة ما تتكون من تجميع عدد من الخلايا الكلفانية تربط على التوالي ويكون جهدها مساوياً لمجموع جهود الخلايا المتكونة منها. وسنشرح بعض انواع البطاريات الشائعة الاستخدام.

4 - 10 - 1 بطارية الخزن الرصاصية Lead - Storage Battrey



تستعمل هذه البطارية في تشغيل السيارة وكثيرا من المعدات الكهربائية والصناعية. وهي تتكون من مجموعة خلايا رصاصية كلفانية جهد كل منها اكثربقليل من (2 V). تتكون كل بطارية من قطبين احدهما مصنوع من مادة الرصاص يمثل الانود والاخر مصنوع من اوكسيد الرصاص ويمثل الكاثود ويكون القطبين مغمورين في محلول الكتروليتي هو محلول حامض الكبريتيك الذي تتراوح كثافته عند شحن البطارية من 1.2 g/mL الى 1.3 g/mL وهذه البطارية مجموعة من ثلاث او ست خلايا تعمل كخلية كلفانية جهدها 6 V او 12 V على التوالي [الشكل (6 – 9)].





الشكل 4–9
بطارية الخزن الرصاصية

التفاعل الذي يحدث عند الانود هو

$$Pb_{(s)} + SO^{2-}_{4(aq)} \longrightarrow PbSO_{4(s)} + 2e^-$$

اما عند الكاثود فيختزل PbO_2 كما في التفاعل الاتي:

$$PbO_{2(s)} + 4H^+_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)} + 2e^- \longrightarrow PbSO_{4(aq)} + 2H_2O_{(l)}$$

والتفاعل العام للخلية كالاتي:

$$Pb_{(s)} + PbO_{2(s)} + 2H_2SO_{4(l)} \longrightarrow 2PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)}$$

عند استمرار عمل الخلية تترسب كبريتات الرصاص بشكل مسحوق ابيض على القطبين كما ويستهلك حامض الكبريتيك الموجود بشكل متآين فتزداد كمية الماء مما يؤدي الى انخفاض كثافة محلول الحامض. وما ان تنطلق السيارة حتى تنعكس تفاعلات نصفي الخلية تحت تاثير الفولتية التي ينتجها المولد ويعاد انتاج H_2SO_4 و PbO_2 و Pb . يمكن اعادة شحن البطارية بإمرار تيار كهربائي خارجي لعكس تفاعل الخلية فتصبح البطارية مجموعة خلايا الكتروليتية حيث يتفكك راسب $PbSO_4$ من على القطبين ويستعيد الحامض تركيزه (كثافته).

4 - 10 - 2 الخلية الجافة (خارصين - كاربون) Dry Cell

هذه الخلية عبارة عن وعاء خارصين يعمل كأنود مملؤ بمعجون رطب من MnO_2 وكاربون (كرافيت) وكلوريد الامونيوم NH_4Cl كما موضح في الشكل (6 – 10). تتاكسد ذرات الخارصين عند الانود:

$$Zn_{(s)} + 2\,OH^-_{(aq)} \longrightarrow Zn(OH)_{2(s)} + 2e^-$$

وتنتقل الالكترونات داخل الخلية بواسطة الكاربون وهو الكاثود حيث عنده يختزل MnO_2 بوجود الماء كما هو في التفاعل الاتي:

$$2MnO_{2(s)} + 2H_2O_{(l)} + 2e^- \longrightarrow 2MnO(OH)_{(s)} + 2\,OH^-_{(aq)}$$

والتفاعل العام للخلية:

$$Zn_{(s)} + 2MnO_{2(s)} + 2H_2O_{(l)} \longrightarrow Zn(OH)_{2(s)} + 2MnO(OH)_{(s)}$$

مواصفاتها: تعطي جهداً مقداره 1.48 V وغير قابلة للشحن وتستخدم في اجهزة الراديو والحاسوب وغيرها.

فراغ ورقي
عجينة رطبة من NH_4Cl و $ZnCl_2$
طبقة من MnO_2
كاثود الكرافيت
انود الخارصين

الشكل 4–10
الخلية الجافة (الخارصين – كاربون)

المعادلات الرئيسة

حساب جهد الخلية القياسية	رقم الصفحة 165	$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$
العلاقة بين التغير في الطاقة الحرة مع جهد الخلية	رقم الصفحة 169	$\Delta G = -\,nFE_{cell}$
العلاقة بين التغير في الطاقة الحرة القياسية مع جهد الخلية القياسي	رقم الصفحة 173	$\Delta G^\circ = -\,nF\,E^\circ_{cell}$
العلاقة بين جهد الخلية القياسي مع ثابت الاتزان	رقم الصفحة 174	$E^\circ_{cell} = \frac{RT}{nF} \ln K_{eq}$
العلاقة بين جهد الخلية القياسي مع ثابت الاتزان عند درجة حرارة 25°C	رقم الصفحة 174	$E^\circ_{cell} = \frac{0.026\,(V)}{n} \ln K_{eq}$
معادلة نيرنست لحساب جهد الخلية غير القياسي	رقم الصفحة 176	$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{RT}{nF} \ln Q$
معادلة نيرنست لحساب جهد الخلية غير القياسي عند درجة حرارة 25°C	رقم الصفحة 176	$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.026\,V}{n} \ln Q$

المفاهيم الاساسية

التاكسد Oxidation

عبارة عن تغير كيميائي يصحبه فقدان في الالكترونات من ذرة او مجموعة من الذرات ويؤدي لزيادة في اعداد التأكسد .

الاختزال Reduction

عبارة عن تغير كيميائي تكتسب فيه الذرة او مجموعة من الذرات الكترونات يصاحبها نقصان في عدد التاكسد للعنصر .

العامل المختزل Reduction Agent

المادة التي تتأكسد وتسبب اختزالا لمادة اخرى .

العامل المؤكسد Oxidizing Agent

المادة التي تختزل وتسبب تأكسدا لمادة اخرى .

الانود Anode

هو القطب الذي تجري عنده عملية الأكسدة والذي يكون مصدراً للالكترونات .

الكاثود Cathode

هو القطب الذي تجري عنده عملية الاختزال والذي تتحول اليه الالكترونات المنتقلة من الانود .

الخلايا الكهروكيميائية Electrochemical cells

تتكون الخلية الكهروكيميائية عادة من قطبين يسمى احدهما القطب الموجب او الانود ، اما القطب الثاني فهو القطب السالب ويدعى بالكاثود ويكون كلا القطبين مغمورين في محلول الكتروليتي تشترك مكوناته في تفاعلات الأكسدة والاختزال التي تجري على سطحي القطبين.

الخلايا الكلفانية Galvanic cells

هي تلك الخلايا التي تتحول فيها الطاقة الكيميائية الى طاقة كهربائية من خلال تفاعل كيميائي يجري تلقائياً ، لتوليد تيار كهربائي وتسمى مثل هذه الخلايا بالخلايا الكلفانية او الفولتائية .

الخلايا الالكتروليتية Electrolyte cells

هي الخلايا المستهلكة للتيار الكهربائي وفيها تتحول الطاقة الكهربائية الى طاقة كيميائية وتجري تفاعلاتها بشكل غير تلقائي ولها تطبيقات مهمة في الصناعة ، تستخدم خلايا التحليل الكهربائي في تنقية الفلزات وفي عملية الطلاء الكهربائي .

القوة الدافعة الكهربائية للخلية Electromotive force

يرمز له بالرمز (emf) يسمى الجهد عبر الاقطاب في الخلية الكلفانية بجهد الخلية ويرمز له بالرمز (E_{cell}) ويسمى جهد الخلية بمصطلح شائع اخر القوة الدافعة الكهربائية للخلية وبالرغم من دلالة الاسم فهو مقياس للجهد وليس للقوة.

معادلة نيرنست Nernest equation

هي العلاقة التي تربط جهد الخلية غير القياسي (E_{cell}) مع جهد الخلية القياسي (E°_{cell}) ، عندما يكون احد اوجميع المواد المشاركة ذات تراكيز لا تساوي الواحد الصحيح وفي درجات حرارية مختلفة .

ملاحظة : استفد من العلاقة الاتية في حل المسائل ($\ln x = 2.303 \log x$)

1-4 عرف المصطلحات الاتية : الانود ، القوة الدافعة الكهربائية ، جهد الاختزال القياسي ، الجسر الملحي .

2-4 احسب ثابت فاراداي وبين وحداته .

3-4 اي المواد في الازواج التالية هو الافضل كعامل مؤكسد تحت الظروف القياسية . اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية $E^{o}_{Br_2/Br^-} = +1.07\ V$ و $E^{o}_{Au^{3+}/Au} = +1.50\ V$ و $E^{o}_{Ag^+/Ag} = +0.80\ V$ و $E^{o}_{Cd^{2+}/Cd} = -0.40\ V$ و $E^{o}_{Cr^{3+}/Cr} = -0.74\ V$.

أ) Br_2 ام Au^{3+}

ب) H_2 ام Ag^+

جـ) Cd^{2+} ام Cr^{3+}

4-4 اكتب العلاقة التي تربط ΔG^o مع K_{eq} و E^{o}_{cell} وعرف جميع الرموز التي تحتويها .

5-4 عند الظروف القياسية 25^oC وضغط $1\ atm$ اي تفاعل سيجري تلقائياً في محلول مائي يحتوي على أيونات Ce^{4+} و Ce^{3+} و Fe^{3+} و Fe^{2+} ؟ احسب ΔG^o و K_{eq} لهذا التفاعل . اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية $E^{o}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = +1.61\ V$ و $E^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0.77\ V$.

ج : $-81060\ J/mol$; 1.1×10^{14}

6-4 اكتب معادلة نيرنست وعرف جميع الرموز التي تحتويها .

7-4 احسب E^{o}_{cell} و E_{cell} و ΔG لتفاعلات الخلايا الاتية :

$$Mg_{(s)} + Sn^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + Sn_{(s)}$$

$[Sn^{2+}] = 0.04\ M$ و $[Mg^{2+}] = 0.05\ M$

$$3Zn_{(s)} + 2Cr^{3+}_{(aq)} \longrightarrow 3Zn^{2+}_{(aq)} + 2Cr_{(s)}$$

$[Zn^{2+}] = 0.001\ M$ و $[Cr^{3+}] = 0.01\ M$

اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية $E^{o}_{Mg^{2+}/Mg} = -2.37\ V$ و $E^{o}_{Sn^{2+}/Sn} = -0.14\ V$ و $E^{o}_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76\ V$ و $E^{o}_{Cr^{3+}/Cr} = -0.74\ V$.

ج : $+2.23\ V$; $+2.227\ V$; $-429811\ J/mol$

$+0.02\ V$; $+0.07\ V$; $-40530\ J/mol$

8-4 احسب E^{o}_{cell} للخلية المكونة من نصفي التفاعل Zn/Zn^{2+} و SHE . كم سيكون جهد الخلية E_{cell} اذا كان $[Zn^{2+}] = 0.45\ M$, $P_{H_2} = 1\ atm$, $[H^+] = 1.8\ M$. اذا علمت ان جهد الاختزال القياسي $E^{o}_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76\ V$.

ج : $+0.76\ V$; $+0.79\ V$

9-4 ما الفرق بين الخلية الكلفانية (مثل خلية دانيال) وخلايا التحليل الكهربائي.

10-4 احد التفاعلات النصفية للتحليل الكهربائي للماء هو :

$$2H_2O_{(l)} \longrightarrow O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^-$$

فاذا تم جمع 0.08 L من O_2 عند 25°C وضغط 755 mm.Hg فأحسب عدد مولات الالكترونات التي يجب تمريرها في المحلول (معلومة : 1atm = 760 mm.Hg).

ج : 0.012 mol.e

11-4 يسري تيار كهربائي لفترة 3.75 hr خلال خليتي تحليل كهربائي مربوطتين على التوالي، تحتوي الخلية الاولى محلول $AgNO_3$، في حين تحتوي الثانية على محلول $CuCl_2$. وخلال هذا الزمن ترسب 2 g من الفضة في الخلية الاولى.

أ) كم عدد غرامات النحاس التي ستترسب في الخلية الثانية.

ب) ما قيمة التيار الساري بالامبير.

ج : أ- 0.64 g , ب- 0.14 A

الكتلة الذرية للنحاس 63g/mol الكتلة الذرية للفضة 108g/mol

12-4 بين ايهما يحرر الهيدروجين الالمنيوم ام الذهب عند تفاعلها مع الحوامض المخففة. اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية للالمنيوم $E^o_{Al^{3+}/Al} = -1.66$ V وللذهب $E^o_{Au^{3+}/Au} = +1.50$ V ولماذا؟

ج : الالمنيوم يحرر الهيدروجين.

13-4 هل يجري تفاعل الخلية التالية المعبر عنها ادناه تلقائياً ام لا؟ علماً ان جهود الاختزال القياسية $E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0.77$ V و $E^o_{Br_2/Br^-} = +1.07$ V.

$$Pt\,|Fe^{2+}(1\,M);Fe^{3+}(1\,M)\,||\,Br^-(1\,M)|\,Br_2(1\,atm)\,|\,Pt$$

ج : يمكن.

14-4 احسب جهد قطب غاز H_2 في 25°C وضغط 1atm اذا علمت ان pH محلوله الالكتروليتي = 1

ج : −0.0592 V

15-4 حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل في التفاعل الآتي:

$$AgNO_2 + Cl_2 + 2KOH \longrightarrow AgNO_3 + 2KCl + H_2O$$

16-4 هل يمكن حفظ محلول ملح الطعام في اناء من النحاس؟ علما ان جهود الاختزال القياسية $E^o_{Cu^{2+}/Cu} = +0.34$ V و $E^o_{Na^+/Na} = -2.70$ V.

ج : يمكن.

17-4 هل يمكن حفظ محلول كبريتات النحاس $CuSO_4$ في اناء من النيكل ام لايمكن ذلك؟ بين ذلك مع ذكر السبب؟ علماً ان جهود الاختزال القياسية $E^o_{Cu^{2+}/Cu} = +0.34$ V و $E^o_{Ni^{2+}/Ni} = -0.24$ V.

ج : لا يمكن.

18–4 ما هو التيار بالامبير (A) اللازم لترسيب 5 g من الذهب في ساعة واحدة على سطح الكاثود من محلول يحتوي على ملح للذهب حالة التأكسدللذهب فيه (+3) ؟ الكتلة الذرية للذهب : 197g / mol
ج : 2.01 A

19–4 مم يتكون انود وكاثود البطارية الجافة ؟ اكتب تفاعلات نصفي الخلية وتفاعلها العام واهم مميزاتها .

20–4 لماذا يجب ان يكون جهد الخلية الكلفانية موجباً ؟

21–4 احسب تركيز ايونات الخارصين في محلول قطب الخارصين اذا كان جهد اختزال الخارصين غير القياسي يساوي (-0.82 V) وجهد اختزاله القياسي $E^{o}_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76$ V .
ج : 0.01 mol / L

22–4 احسب جهد خلية دانيال اذا علمت ان تركيز كبريتات الخارصين (0.1 M) وتركيز كبريتات النحاس (0.01 M) في درجة 25°C . وان الجهد القياسي للخلية يساوي (1.10 V) ؟
ج : +1.07 V

23–4 اي تفاعل هو تفاعل اكسدة – اختزال :

1) $Al_2O_3 + 6HCl \longrightarrow 2AlCl_3 + 3H_2O$
2) $2Na + Cl_2 \longrightarrow 2NaCl$
3) $2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2$
4) $SiBr_4 + 3H_2O \longrightarrow H_2SiO_3 + 4HBr$
5) $Zn + CuSO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + Cu$

24–4 خلية كلفانية تفاعلها العام في درجة 25°C .

$$Cu^{2+}_{(aq)}\ (0.01\ M) + Cd_{(s)} \longrightarrow Cu_{(s)} + Cd^{2+}_{(aq)}\ (0.1\ M)$$

وجهدها القياسي يساوي (+0.74 V) . احسب التغير في الطاقة الحرة.
ج : –137030 J / mol

25–4 احسب التغير في الطاقة الحرة لتفاعل الخلية التالي في درجة 25°C :

$$Mg\ |\ Mg^{2+}\ (1\ M)\ ||\ Br^{-}\ (0.1\ M)\ |\ Br_2\ (1\ atm)\ |\ Pt$$

اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية $E^{o}_{Mg^{2+}/Mg} = -2.37$ V و $E^{o}_{Br_2/Br^-} = +1.07$ V .
ج : 675500 J / mol

26–4 ما مقدار التغير في الطاقة الحرة للخلية التالية في درجة 25°C علما ان $K_{eq} = 2.3 \times 10^4$ وان التفاعل العام لهذه الخلية :

$$2H^{+}_{(aq)}\ (1\ M) + Pb_{(s)} \longrightarrow H_{2(g)} + Pb^{2+}_{(aq)}\ (0.01\ M)_{(s)}$$

ج : –36515 J / mol

27-4 خلية فولتائية في درجة $25^\circ C$ تفاعلها العام :

$$Sn^{2+}_{(aq)} + Ni_{(s)} \longrightarrow Sn_{(s)} + Ni^{2+}_{(aq)}$$

اذا علمت ان جهد الخلية غير القياسي يساوي ($+0.17$ V) . احسب تركيز ايونات النيكل Ni^{2+}، علما ان قطب القصدير في ظروفه القياسية وجهود الاختزال $E^\circ_{Sn^{2+}/Sn} = -0.14$ V و $E^\circ_{Ni^{2+}/Ni} = -0.25$ V .

ج : 0.01 mol / L

28-4 للخلية الاتية :

$$Al \,|\, Al^{3+}(1\,M) \,||\, Cd^{2+}(1\,M) \,|\, Cd$$

اذا علمت ان جهد الخلية القياسي يساوي (1.26 V) وجهد الاختزال القياسي للكادميوم يساوي $E^\circ_{Cd^{2+}/Cd} = -0.40$ V . احسب جهد الاختزال القياسي للالمنيوم؟

ج : -1.66 V

29-4 خلية كلفانية في درجة $25^\circ C$ احد قطبيها هو الهيدروجين وبضغط 1 atm من غاز الهيدروجين والاخر قطب النيكل تركيز ايوناته فيه 0.01 M ؟ احسب الاس الهيدروجيني (pH) لمحلول قطب الهيدروجين اذا علمت ان مقدار الطاقة الحرة لتفاعل الخلية -48.25 kJ / mol وان جهد اختزال قطب النيكل القياسي -0.25 V ؟

ج : 1

30-4 اذاعلمت ان جهد الخلية الاتية :

$$Sn \,|\, Sn^{2+}(?\,M) \,||\, Ag^{+}(1\,M) \,|\, Ag$$

عند درجة $25^\circ C$ يساوي 0.9992 فولت . جد تركيزايونات القصدير (Sn^{2+}) في محلول القطب علما ان قطب الفضة في ظروفه القياسية وجهود الاختزال القياسية $E^\circ_{Sn^{2+}/Sn} = -0.14$ V و $E^\circ_{Ag^{+}/Ag} = +0.80$ V .

ج : 0.01 mol / L

31-4 امرر تياركهربائي شدته 10 A خلال 965 s في خلية تحليل كهربائي تحتوي على كبريتات النحاس ما هو وزن النحاس المترسب وعدد ذراته علما ان الكتلة الذرية للنحاس= 63؟

ج : 3.15 g ; 0.3×10^{23} atoms

32-4 يترسب 0.648 g من احد الفلزات احادي التكافؤ على الكاثود عند امرار تيار كهربائي شدته 3 A لمدة 3 min و 13 s في محلول احد الاملاح لذلك الفلز . احسب الكتلة الذرية للفلز المترسب ؟

ج : 108 g

33-4 احسب عدد الالكترونات اللازمة لتحرير ضعف الحجم المولي لغاز الاوكسجين في STP (معلومة : الحجم المولي لاي غاز عند STP يساوي 22.4 L)؟

ج : 48.16×10^{23} e

34-4 احسب شدة التيار اللازم امراره لمدة 2 hr و 520 s في خلية تحليل الماء كهربائيا لكي يحرر 36.12×10^{21} جزيئة من الهيدروجين والاوكسجين على قطبي الخلية ؟

ج : 1 A

35-4 اراد احد الصاغة طلاء خاتم بالذهب فامرر تيار كهربائي شدته $10\ A$ في خلية الطلاء الكهربائي تحتوي على احد املاح الذهب فترسب الذهب على الخاتم، لوحظ انه خلال $9.65\ s$ ان $75\ \%$ من الكهربائية قد استهلك لترسيب الذهب فما كتلة الذهب المترسب ؟ الكتلة الذرية للذهب=197 .

ج : $0.05\ g$

36-4 عند امرار $0.2\ mol.e^-$ في محلول كبريتات النحاس وبعد ترسيب جميع النحاس تحرر $0.448\ L$ من الهيدروجين في STP . احسب كتلة النحاس المترسبة ؟ الكتلة الذرية للنحاس= 63 .

ج : $5.04\ g$

37-4 احسب ثابت الاتزان للتفاعل الاتي :

$$Sn_{(s)} + Pb^{2+}_{(aq)} \longrightarrow Sn^{2+}_{(aq)} + Pb_{(s)}$$

علما ان جهود الاختزال القياسيه $E^{\circ}_{Sn^{2+}/Sn} = -0.14\ V$ و $E^{\circ}_{Pb^{2+}/Pb} = -0.13\ V$

ج : 2.16

38-4 في خلية تحليل الماء كهربائياً في STP تم امرار تيار كهربائي فيها لمدة 3 دقائق و 13 ثانية، فتحرر غازي الهيدروجين والاوكسجين عند قطبي الخلية، وكان مجموع حجمي الغازين المتحررين يســــاوي $0.0672\ L$. اكتب معادلتي نصفي الخلية والتفاعل العام لها، ثم جد حجم كل غاز متحرر وشدة التيار المار.

ج : $2\ A$

39-4 خفف محلول قطب الكاثود لخلية دانيال القياسي بالماء المقطر فأنخفض جهد القطب بمقدار $0.0592\ V$ عن جهده القياسي. أحسب تركيز ايونات القطب حينئذ.

ج : $0.01\ M$

40-4 اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية لـ $E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76\ V$ و لـ $E^{\circ}_{Ag^{1+}/Ag} = 0.8\ V$ اجب عن مايأتي :

1- ماذا نتوقع اذا عملت خلية فولتائية تحتوي على لوحي من الخارصين والفضة في محاليل من الكتروليتاتهم تركيز كل منهما 1M ، ايَّ من اللوحين تقل كتلته وأيَّ منه سوف تزداد كتلته ولماذا؟

2- ما قيمة الطاقة الحرة الخلية فولتائية متكونة من قطب الخارصين القياسي وقطب الفضة في محلول من ايونات الفضة تركيزه 0.1M .

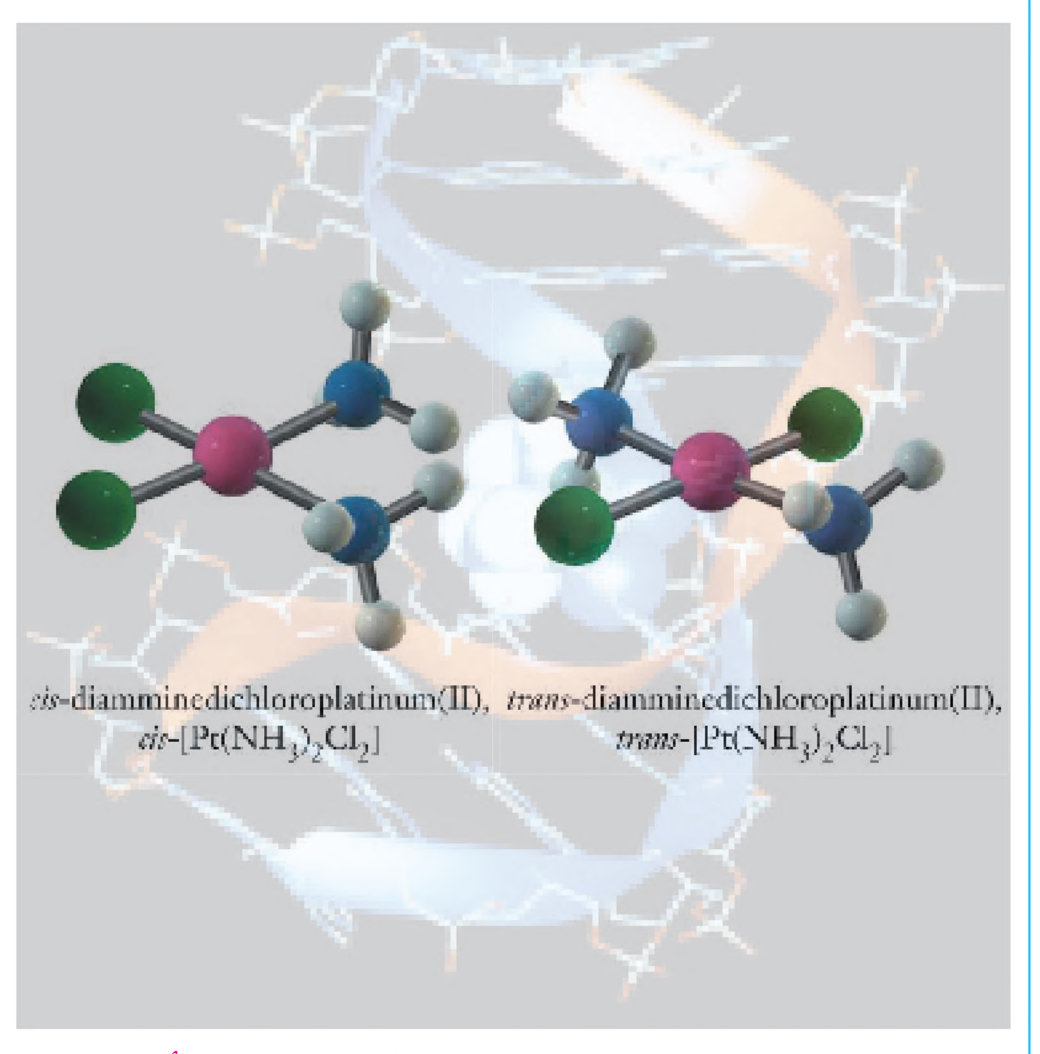
ج : 1- لوح الخارصين تقل كتلته و لوح الفضة تزداد كتلته

2- 289500J-

5

الكيمياء التناسقية

Coordination Chemistry



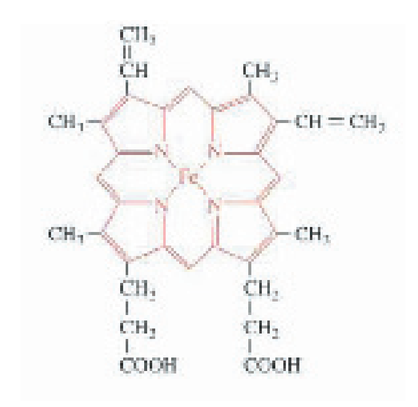
بعد الانتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن :

- يميز بين الملح المزدوج والمركب التناسقي .
- يحدد صفات المركبات التناسقية و يَعرف كيف تطورت الكيمياء التناسقية.
- يحسب التكافؤ الأولي والثانوي للمركبات التناسقية .
- يَعرف معنى كل مصطلح من المصطلحات الخاصة بالكيمياء التناسقية .
- يطّلع على أنواع الليكندات .
- يفهم قاعدة العدد الذري الفعال ويتمكن من حسابه .
- يسمي المركبات التناسقية على وفق نظام الـIUPAC .
- يعدد أنواع النظريات المستخدمة لوصف طبيعة التآصر في المعقدات التناسقية
- يطبق نظرية آصرة التكافؤ على المركبات التناسقية .
- يحدد الأعداد التناسقية والأشكال الهندسية المتوقعة لكل عدد تناسقي .

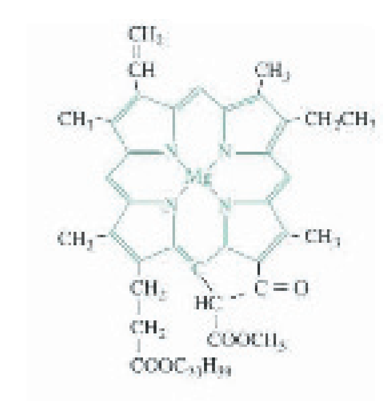


1-5 مقدمة

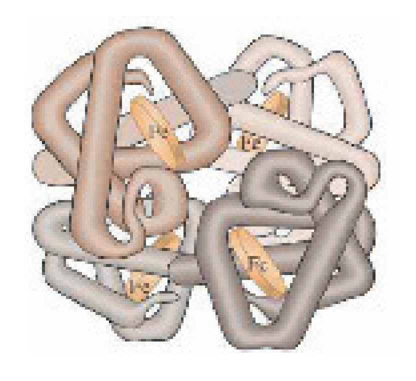
أصبحت دراسة المركبات التناسقية أو المركبات المعقدة من المجالات الرئيسة في الكيمياء اللاعضوية لما تتميز به من الوان مختلفة وخواص مغناطيسية وبنيات وتفاعلات كيميائية متعددة. حيث تلعب هذه المركبات دورا مهما ومتزايدا في الصناعة والزراعة والطب والصيدلة، وفي انتاج الطاقة النظيفة، التي اختبرت وأكدت أهميتها في الحياة المعاصرة. ومن المركبات المعقدة المهمة في حياتنا هي الهيموكلوبين وفيتامين B12 والكلوروفيل.



الهيموكلوبين



الكلوروفيل


التركيب القفصي للهيموكلوبين

ان لمعظم العناصر الفلزية في الجدول الدوري القابلية على تكوين مركبات معقدة، ولكن ستقتصر دراستنا في هذا الفصل على المعقدات التي تكونها بعض العناصر الانتقالية التي تكون متخصصة في معظمها لتكوين هذا النوع من المركبات والتي سبق ان تعرفت عليها.

تسمى العناصر التي تقع ضمن الجدول الدوري بين المجموعتين IIA و IIIA بالعناصر الانتقالية، [الشكل (1-5)] حيث يعد العنصر انتقاليا إذا كان يحتوي على الغلاف الثانوي d أو f مملوء جزئيا، أما في حالته الحرة أو في احد مركباته. وتقسم العناصر الانتقالية الى قسمين:

1- عناصر مجموعة d أو العناصر الانتقالية الرئيسية وتتألف من ثلاث دورات كل منها يحتوي على عشرة عناصر، تدعى بالسلاسل الانتقالية الأولى والثانية والثالثة.

2-عناصر مجموعة f أو العناصر الانتقالية الداخلية المتكونة من دورتين كل منهما تحتوي على أربعة عشر عنصرا، وتقع أسفل الجدول الدوري وتسمى اللانثنيدات والاكتنيدات.

وتمتاز العناصر الانتقالية بخواص مشتركة أهمها:

1- أن لها حالات تأكسد متعددة حيث تميل العناصر الانتقالية الى إظهار أكثر من حالة تأكسد واحدة مع بعض الحالات الشاذة.

2- تتصف العديد من مركباتها بالصفات البارامغناطيسية حيث إن للعناصر الانتقالية أغلفة d أو f مملوءة جزئياً بالالكترونات ولذلك فان ذرات الفلز تحتوي على الكترونات منفردة تميز هذه المواد بخاصية البارامغناطيسية.

3- العديد من مركباتها ملونة.

4-لها ميل كبير لتكوين أيونات أو مركبات معقدة.

1 IA	2 IIA	3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8	9 VIIIB	10	11 IB	12 IIB	13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 VIIIA
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						
				58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
				90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Ir

الشكل 1-5
موقع العناصر الانتقالية في الجدول الدوري

2-5 الملح المزدوج والمركب التناسقي

عند مزج محلولي الملحين البسيطين المستقرين (كبريتات الامونيوم وكبريتات الحديد (II)) التالين بنسب مولية بسيطة ثم تبخير المحلول الناتج سنحصل على حبيبات مركب جديد يدعى مركب إضافة (Addition compound). كما هو مبين في المعادلة أدناه :

$$(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6H_2O \longrightarrow FeSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$$

ملح مور

وعند اذابة كبريتات النحاس $CuSO_4$ في مذيب معين واضافة الامونيا إليه نحصل على مركب الاضافة الاتي :

$$CuSO_4 + 4NH_3 \longrightarrow CuSO_4 . 4NH_3$$

او

$$[Cu(NH_3)_4]SO_4$$

وعليه يمكن تقسيم مركبات الإضافة الى قسمين :

أ- الملح المزدوج Double Salt

وهو مركب إضافة مستقر يعطي عند إذابته في الماء الايونات المكونة له كافة، وفي هذه الحالة يحتفظ كل ايون بصفاته المستقلة. وعلى سبيل المثال، فعند إذابة ملح مور (Mohr's salt) المزدوج المحضر في المعادلة الأولى أعلاه يعطي أيونات Fe^{2+} و NH_4^+ و SO_4^{2-} التي يمكن التأكد من وجودها في المحلول باستخدام الطرائق الشائعة للكشف عنها.

ب- المركب التناسقي Coordination Compound

وهو مركب اضافة مستقر ولكنه لا يعطي كافة الايونات المكونة له عند ذوبانه في الماء. وفي هذه الحالة فان الصفات المستقلة لقسم من الايونات المكونة له سوف تختفي. وعلى سبيل المثال، فعند إذابة المركب التناسقي $CuSO_4.4NH_3$ والمحضر في المعادلة الثانية أعلاه في الماء فانه لن يعطي الأيونات التي تكون منها (Cu^{2+} و SO_4^{2-}) بل يعطي ايون SO_4^{2-} فقط ويكون ايون Cu^{2+} ضمن الايون المعقد $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ وعلى وفق المعادلة آدناه:

$$CuSO_4.\ 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-}$$

وبالتالي فان هذا المركب في المحلول يعطي كشفاً للأيون SO_4^{2-} فقط ولا يعطي كشف لأيون Cu^{2+}، لذلك يكتب المركب التناسقي بالشكل $[Cu(NH_3)_4]SO_4$. يتكون هذا المركب التناسقي من أيون معقد موجب $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ وأيون سالب بسيط (SO_4^{2-}). ويمكن للمركب التناسقي أيضا أن يتكون من أيون معقد سالب وايون موجب بسيط، كما في الأمثلة الآتية :

$$K_3[Fe(CN)_6] \rightleftharpoons 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$$

مركب تناسقي   أيون موجب بسيط   أيون سالب معقد

$$[Co(NH_3)_6]Cl_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{3+} + 3Cl^-$$

مركب تناسقي   أيون موجب معقد   أيون سالب بسيط

وهناك مركبات تناسقية لا تذوب في الماء لعدم قدرتها على التأين وبالتالي لن تعطي أي أيونات عند وجودها بتماس مع الماء مثل $[Ni(CO)_4]$ و $[Co(NH_3)_3Cl_3]$

مثال 5-1

وضح لماذا يصنف المركب $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ كملح مزدوج بينما يصنف المركب $K_3[Fe(CN)_6]$ كمركب معقد (مركب تناسقي) ؟

الحـــل :

يتكون المركب $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ من مزج محلولي كبريتات الحديد (II) وكبريتات الامونيوم وفق المعادلة الاتية :

$$(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 \longrightarrow FeSO_4.(NH_4)_2SO_4$$

والمركب الناتج هو ملح مور خالي من الماء، وعند ذوبانه في الماء فإنه يعطي آيونات Fe^{2+} و NH_4^+ و SO_4^{2-}. ويتم التأكد من وجودها في المحلول باستخدام طرائق الكشف الشائعة لكل أيون منها.

اما عند اذابة المركب $K_3[Fe(CN)_6]$ في الماء فيكون على وفق المعادلة:

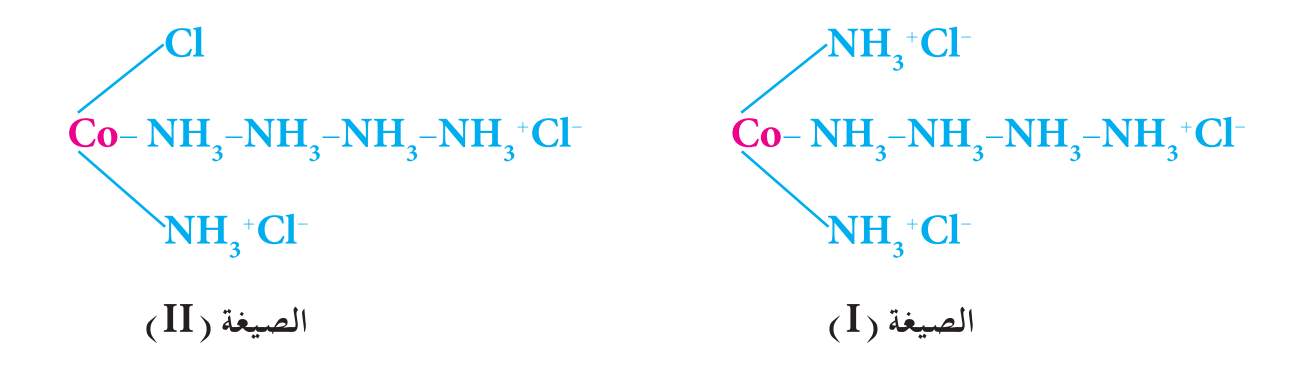
$$K_3[Fe(CN)_6] \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-} + 3K^+$$

حيث يلاحظ اختفاء ايونات Fe^{3+} المستقلة لانها تكون ضمن الأيون المعقد $[Fe(CN)_6]^{3-}$ وبالتالي فإن المحلول المعقد في الماء يعطي كشف لأيون K^+ فقط ولا يعطي كشف لأيون Fe^{3+} وأيون CN^-. وهذا يعني ان المركب $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ هو ملح مزدوج بينما المركب $K_3[Fe(CN)_6]$ هو مركب تناسقي.

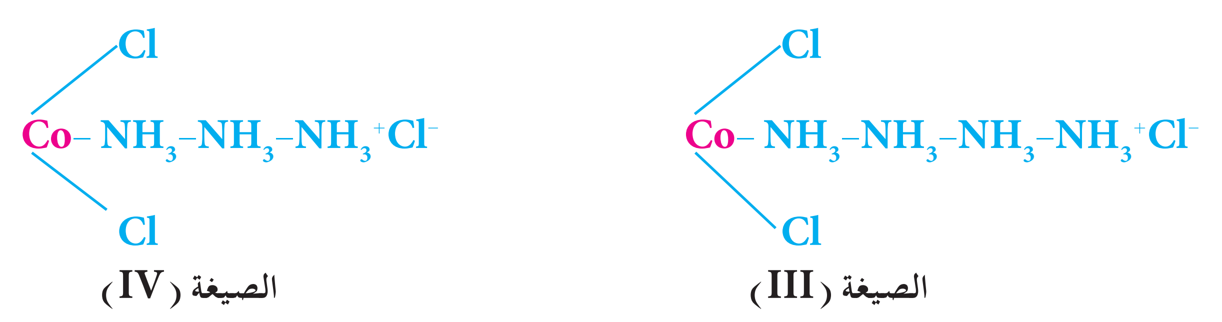
3-5 تطور الكيمياء التناسقية

يعد تحضير المركب كلوريد ســــــــــــداسي أمين الكوبلت (III) $CoCl_3.6NH_3$ في عام (1798) البداية الحقيقية للكيمياء التناسقية. وقد أثار تحضير هذا المركب اهتماما كبيرا لما له من صفات فريدة كان من الضروري تفسيرها. فكيف يمكن لهذا لمركب $CoCl_3$ ان يتحد مع الامونيا وكلاهما مركبان مستقران ولهما تكافؤ مشبع لتكوين مركب أخر مستقر أيضا. وتفسير ذلك لم يتم إلا بعد مرور قرن من الزمن، تم خلالها تحضير ودراسة خواص العديد منها حيث ظهرت عدة نظريات لتفسير تكوين هذه المركبات إلا أن مصيرها كان الإهمال لأنها لم تتمكن من تفسير النتائج العملية. وكانت احدى هذه النظريات هي نظرية السلسلة (Chain Theory) والتي اقترحت من قبل احد العلماء في الســــــــــويد الذي انتهج

نفس المفهوم الذي عرف عن تكوين سلاسل بين ذرات الكاربون في الكيمياء العضوية. ونظرا للاعتقاد السائد في ذلك الوقت عن وجود نوع واحد من التكافؤ فقد اقترح هذا العالم إن الكوبلت (III) يكون ثلاث أواصر فقط في معقداته. ولهذا استعملت بنية السلسلة لبيان كيفية ارتباط جزيئات الامونيا الستة في المركب $CoCl_3 . 6NH_3$ {الصيغة(I)}، حيث تكون ايونات الكلوريد غير مرتبطة مباشرة بالكوبلت ولهذا فإن ايونات الكلوريد تترسب بسرعة على شكل كلوريد الفضة عند إضافة محلول نترات الفضة الى المحلول المائي لهذا المركب. وتمثل هذه النظرية بنية المركب $CoCl_3 . 5NH_3$ بالصيغة (II) حيث يرتبط ايون كلوريد واحد مباشرة بالكوبلت والذي لا يترسب عند إضافة نترات الفضة، بينما يترسب ايوني الكلوريد الآخر بسهولة.



ويتخذ المركب $CoCl_3 . 4NH_3$ الصيغة (III) التي تتماشى مع التجارب العملية وتؤكد وجود ايونين من الكلوريد متصلين بشكل مباشر بالكوبلت بينما لا يتصل أيون الكلوريد الثالث بشكل مباشر. يمكن ان يعبر عن المركب $CoCl_3 . 3NH_3$ بالصيغة (IV).



ويمكن أن نتوقع بان سلوك ايونات الكلوريد في الصيغة (IV) تكون مشابهة لتلك التي في المركب $CoCl_3.4NH_3$. لكن وجد بانه لا يعطي راسباً عند اضافة محلول نترات الفضة إليه. ولهذا السبب ولاسباب اخرى لم تنجح هذه النظرية في تفسير الخواص كافة لهذا النوع من المركبات.

1-3-5 نظرية فرنر التناسقية Werner's Coordination Theory

استنبط فرنر نظريته والتي أصبحت لاحقاً أساسا للنظريات الحديثة بالاعتماد على الفرضيات الآتية:

1- تمتلك أكثر العناصر نوعين من التكافؤ، تكافؤ أولي متأين يمثل بخط متقطع (------) والذي يعرف بحالة التأكسد (Oxidation state)، وتكافؤ ثانوي غير متأين يمثل بخط متصل (———) ويعرف بالعدد التناسقي (Coordination number).

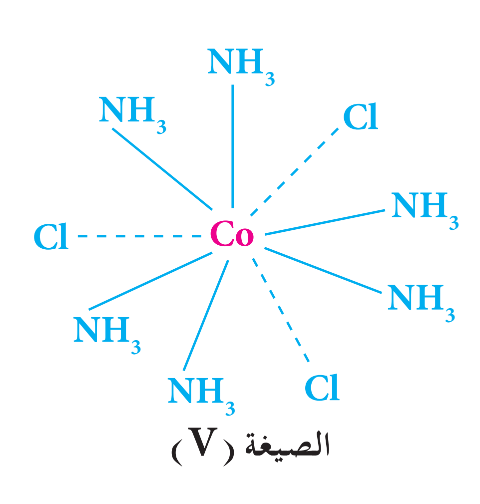
2- يحاول كل عنصر عند اشتراكه في تكوين مركب معقد إشباع كلا التكافؤين، حيث تتشبع التكافؤات الأولية بايونات سالبة أما التكافؤات الثانوية فتتشبع بايونات سالبة أو جزيئات متعادلة.

3- تتجه التكافؤات الثانوية نحو مواقع ثابتة في الفراغ تدعى بالمجال التناسقي (Coordination sphere) حول ايون الفلز المركزي وهذا هو أساس الكيمياء الفراغية للمعقدات الفلزية.

هل تعلم

ان فهمنا لطبيعة المركبات المعقدة في الوقت الحاضر يعود لنظرية فرنر البارعة، عند اقتراحه لنظرية التناسق التي تحمل اسمه وهو في السادسة والعشرين من عمره. وهو أول كيميائي يهتم بالكيمياء اللاعضوية حصلَ على جائزة نوبل للكيمياء عام 1913.

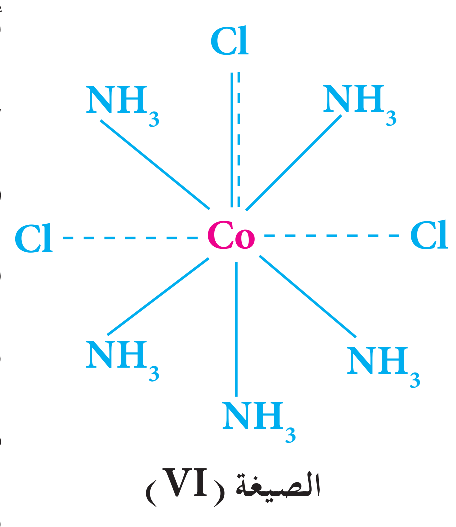
مَثَّلَ فرنر التآصر بين الكوبلت وبين ايونات الكلوريد وجزيئات الامونيا في المركب $CoCl_3 . 6NH_3$ بالصيغة (V)، والتي يمكن التعبير عنها بالصيغة الجزيئية $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. حيث تكون الحالة التأكسدية (التكافؤ) للكوبلت (+3) ولذلك تعمل ايونات الكلوريد الثلاثة على اشباع هذه التكافؤات الأولية (معادلة شحنة ايون الكوبلت). أما التكافؤ الثانوي أو عدد التناسق فيشبع من قبل جزيئات الامونيا المتعادلة الست، وبهذا يكون التكافؤ الثانوي للكوبلت (III)، والذي يتمثل بالعدد التناسقي، يساوي (6).



الصيغة (V)

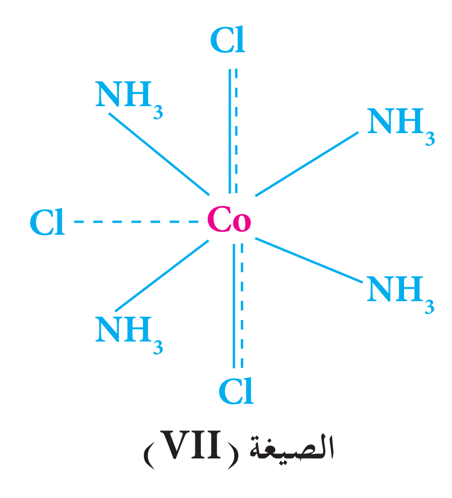
وتسمى جزيئات الامونيا الســـــــــــت في هذه الحالة بالليكندات (Ligands). يرتبط الليكند حسب هذه النظرية مع الفلز بأواصر تناسقية داخل المجال التناسقي للفلز، ولا تعتبر أيونات الكلوريد ليكندات حيث تكون خارج مجال التناسق وترتبط بالفلز بأواصر أيونية. و تترسب جميعها عند إضافة محلول نترات الفضة.

أما المركب $CoCl_3.5NH_3$ فقد مثله فرنر بالصيغة (VI). وهنا نجد أن احد ايونات الكلوريد قد قامَ باشباع كلا التكافؤين الأولي والثانوي وعبر عن الآصرة التي تربطه بالفلـز بالخطـين المستمر والمتقطع (══════)، ولهذا فايون الكلوريد هذا لا يترسب بسهولة عند إضافة محلول نترات الفضة كونه أصبح مرتبطا ارتباطا قويا مباشرا بذرة الكوبلت داخل المجال التناسقي. كما أن الايون المعقد الموجب $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ يحمل شحنة مقدارها (+2) لان : $Co^{3+} + Cl^{-} = (+3) + (-1) = +2$ ولهذا يمثل المركب $CoCl_3.\ 5NH_3$ بالصيغة الجزيئية $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ في الوقت الحاضر.



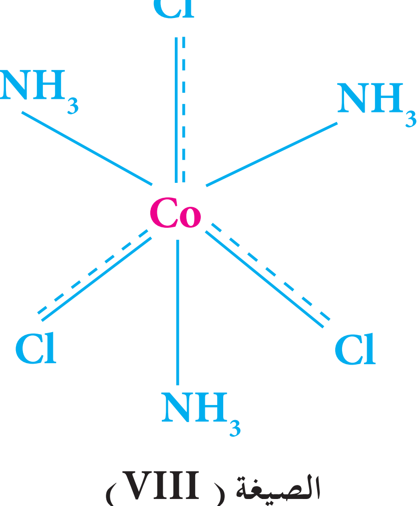
الصيغة (VI)

ويمثل المركب $CoCl_3.\ 4NH_3$ حسب هذه النظرية بالصيغة (VII) حيث يشبع اثنان من ايونات الكلوريد كلا من التكافؤ الأولي والتكافؤ الثانوي ولهذا فإنهما يرتبطان بقوة في مجال التناسق، وبإضافة محلول نترات الفضة يترسب ايون كلوريد واحد فقط موجود خارج مجال التناسق. ويتفكك هذا المركب في المحلول الى ايونات $[Co(NH_3)_4Cl_2]^{+}$ و Cl^{-} ولهذا يرمز له بالصيغة الجزيئية $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$.



الصيغة (VII)

أما المركب $CoCl_3.3NH_3$ والذي يتمثل حسب هذه النظرية بالصيغة (VIII) فهو لا يعطي راسباً عند إضافة محلول نترات الفضة اليه ويمكن تمثيله بالصيغة الكيميائية $[Co(NH_3)_3Cl_3]$. ان عدم ترسب ايونات الكلوريد عنداضافة محلول نترات الفضة يعني ان هذا المركب لا يتأين في المحلول وهذا عكس ما توقعته نظرية السلسلة. وقد بينت النتائج العملية ان مركبات من هذا النوع لا تتأين في المحلول مما برهن على عدم صحة نظرية السلسلة وعزز فرضيات نظرية التناسق.



الصيغة (VIII)

مثال 5-2

ما التكافؤ الاولي (حالة التأكسد) والتكافؤ الثانوي (عدد التناسق) للفلز المركزي في المركبين الاتيين:

أ- $K_4[Fe(CN)_6]$

ب- $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$

(معلومة : يسلك ايون السيانيد CN^- سلوك ليكند في المعقد $K_4[Fe(CN)_6]$).

الحــل:

أ- نعرف ان كل ايون بوتاسيوم له شحنة $+1$

∴ الأيون السالب هو $[Fe(CN)_6]^{4-}$ اي يحمل شحنة مقدارها (-4) وعليه:

$$Fe^{(x)} + (CN^-)_6 = -4$$

$$\therefore x + 6 \times (-1) = -4$$

$$x = +2$$

لذا فالتكافؤ الاولي يساوي $+2$ اما التكافؤ الثانوي فيساوي 6 وهو عدد الليكندات المتصلة مباشرة بالفلز او التي توضع داخل الاقواس المربعة.

ب- بما أن كل ايون نترات يحمل شحنة (-1) وأن الأمونيا متعادلة

∴ الايون الموجب هو $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ اي يحمل شحنة مقدارها $(+3)$ وعليه:

$$Cr^{(x)} + (NH_3^{\ 0})_6 = +3$$

$$\therefore x + 0 \times 6 = +3$$

$$x = +3$$

لذا فالتكافؤ الاولي يساوي $+3$ اما التكافؤ الثانوي فيساوي 6.

تمرين 5-1

كم هو التكافؤ الاولي والتكافؤ الثانوي للحديد في المركب $K_3[Fe(CN)_6]$؟

ج: $+3$ ؛ 6.

5-3-2 حوامض وقواعد لويس

يمثل كل من جزيء الميثان (CH_4) وجزيء الامونيا (NH_3) على وفق رمز لويس بالصيغتين الآتيتين:

```
     H              H
     ..             ..
 H : C : H      H : N :
     ..             ..
     H              H
```

الميثان ‏ ‏ ‏ ‏ ‏ ‏ ‏ ‏ الامونيا

يظهر رمز لويس لكل من جزيء الميثان والامونيا أن هناك نقطة اختلاف جوهرية مهمة جدا بينهما ، وهي وجود مزدوج الكتروني على ذرة النتروجين لا تشترك في تكوين آصرة مع ذرة هيدروجين مما يجعل جزيء الامونيا ذا قابلية للتفاعل مع ذرات أخرى عن طريق اشراك هذا المزدوج الالكتروني.
تسمى الاصرة المتكونة نتيجة لاشتراك مزدوج الكتروني (مزدوج غير مشترك في تكوين أصرة) كما في ذرة النتروجين مع ذرة اخرى تمتلك اوربيتال فارغ مهيًّأ لاستقباله بالاصرة التناسقية (**Coordination bond**) ، ويعبر عنها بسهم ($\longrightarrow$) يتجه من الذرة الواهبة الى الذرة المستقبلة للمزدوج الالكتروني ، كما هو في تفاعل الامونيا مع البروتون لتكوين ايون الامونيوم الموجب.

$$H:\overset{H}{\underset{H}{\ddot{N}}}: + H^+ \longrightarrow [H:\overset{H}{\underset{H}{\ddot{N}}}:H]^+ \longrightarrow [H-\overset{H}{\underset{H}{N}}\rightarrow H]^+$$

كما يمكن للامونيا إشراك هذا المزدوج الالكتروني مع مركبات أخرى اضافة لايون الهيدروجين، كما في معقد أمين الفلز عندما يهب النتروجين المزدوج الالكتروني الى ايون الفلز كما هو في التفاعلات الآتية:

$$Ag^+ + 2\ :NH_3 \longrightarrow [H_3N:Ag:NH_3]^+$$

$$Cu^{2+} + 4\ :NH_3 \longrightarrow [H_3N:\overset{NH_3}{\underset{NH_3}{\ddot{\underset{..}{Cu}}}}:NH_3]^{2+}$$

$$Co^{3+} + 6\ :NH_3 \longrightarrow [Co(:NH_3)_6]^{3+}$$

تُعَدُّ هذه التفاعلات تفاعلات تحدث بين حوامض وقواعد بمفهوم لويس، حيث تُعَدُّ الامونيا واهبة للالكترونات ولهذا فهي قاعدة حسب مفهوم لويس، أما الايون الفلزي الذي استقبل هذا المزدوج الالكتروني فيعد حامضاً حسب مفهوم لويس. ونتيجة لهذا التفاعل تتكون الآصرة التناسقية، ويدعى ناتج التفاعل المتكون بالمعقد التناسقي. وباختصار يمكن القول إن هذا التفاعل هو عبارة عن تفاعل قاعدة لويس الذي يسمى الليكند مع حامض لويس والذي يسمى الايون أو الفلز المركزي.

مما تقدم، نلاحظ استخدام عدد من المصطلحات خاصة بالمركبات التناسقية، لهذا يجب أن نتعرف على هذه المصطلحات ومصطلحات أخرى سترد لاحقا في هذا الفصل وكالاتي:

1- الليكند

جزيء أو أيون سالب او موجب الشحنة يرتبط بالايون المركزي من خلال ذرة واحدة او اكثر مانحة للمزدوجات الالكترونية. وعندما يهب الليكند مزدوجا واحدا من الالكترونات فانه يدعى أحادي المخلب (**Monodentate**) وعندما يهب مزدوجين من الالكترونات يدعى ثنائي المخلب (**Bidentate**) وعندما يهب أكثر من مزدوجين من الالكترونات يدعى متعدد المخلب (**Multidentate**) .

2- الايون المركزي

تمتاز المركبات التناسقية بوجود ذرة مركزية مستقبلة (**Acceptor**) للمزدوجات الالكترونية، وعادة تكون فلزا يرتبط كيميائيا بالليكند بآصرة تناسقية. تسمى هذه الذرة المركزية بالايون المركزي.

3- المعقد التناسقي Coordinate Complex

وهو المركب الناتج من اتحاد الايون المركزي مع عدد من الليكندات بوساطة أواصر تناسقية .

4- عدد التناسق Coordination Number

هو عدد الجزيئات أو الايونات (الليكندات) التي ترتبط بالايون الفلزي المركزي مضروباً في عدد المخالب التي يملكها الليكند اي انه يساوي عدد الآواصر التناسقية. واكثر أعداد التناسق شيوعاً هي **2** و **4** و**6**، وأما أعداد التناسق الفردية فهي نادرة. إن للذرة المركزية في المعقدات التناسقية تكافئين احدهما عدد التأكسد والثاني هو عدد التناسق، في حين يكون لها في المركبات البسيطة تكافؤ واحد هو عدد التأكسد فقط. فمثلا للحديد في الأيون المعقد $[Fe(CN)_6]^{4-}$ عدد تأكسدي يساوي (**+2**) وعدد تناسقي يساوي (**6**)، أما شحنة الايون المعقد فهي ناتج الجمع الجبري للشحنات في الأيون المعقد وهي تســـاوي (**-4**) (المجموع الجبري لشحنة ايون الحديد (**II**) (**+2**) وشحنات ايونات السيانيد (CN^-) الست (**-6**).

5- الايون المعقد Complex Ion

وهو صنف مشحون بشحنة موجبة او سالبة ويحتوي على ذرة فلز مركزية وعدد مناسب من الليكندات تحيط بها . وقد تكون الذرة المركزية متعادلة او لها عدد تأكسد موجب او سالب، اما الليكندات فقد تكون جزيئات متعادلة او ايونات سالبة او موجبة الشحنة عموما . ومن الامثلة على ذلك :

$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$[Ni(CN)_4]^{4-}$	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$
الليكند سالب	الليكند سالب	الليكند متعادل

$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$

الليكندات سالب ومتعادل

6- معقد متعادل Neutral Complex

يسمى المعقد الذي لا يحمل شحنة بالمعقد المتعادل وهو لا يتأين في الماء .

ومن الامثلة على المعقدات المتعادلة هي :

$[Ni^0(CO)_4]$; $[Co^{3+}(NH_3)_3Cl_3]$

$[Ni^{2+}(dmg)_2]$; $[Pt^{2+}(NH_3)_2Cl_2]$

7- مجال التناسق Coordination Sphere

يعبر عن المركب المعقد جزيئياً بحيث تكون ذرة الفلز المركزية والليكندات المتصلة به داخل أقواس مربعة [ ]. تدعى هذه الاقواس بالمجال التناسقي أو المجال الداخلي (**Inner sphere**)، بينما يطلق على الجزء الذي يكتب خارج هذه الاقواس المربعة (خارج مجال التناسق للمعقد) بمجال التأين (**Ionisation sphere**) أو المجال الخارجي (**Outer sphere**) للمعقد. وعلى سبيل المثال يكون المجال التناسقي للمعقد $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ مكون من ايون الفلز المركزي Co^{3+} وستة ليكندات متكونة من خمس جزيئات امونيا وايون كلوريد واحد Cl^-، أما الجزء الذي يحتوي على ايونين Cl^- فهو المجال الأيوني. لذلك فان المكونات التي تكتب داخل المجال الأيوني لها القابلية على التأين وبالتالي بالإمكان ترسيبها بأحد كواشف الترسيب المناسبة، بينما المكونات التي تكتب داخل المجال التناسقي فليس لها القابلية على التأين وبالتالي ليس بالامكان ترسيبها . مثال ذلك :

$$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 \longrightarrow [Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + 2Cl^-$$

$$2Ag^+ + 2Cl^- \longrightarrow 2AgCl$$

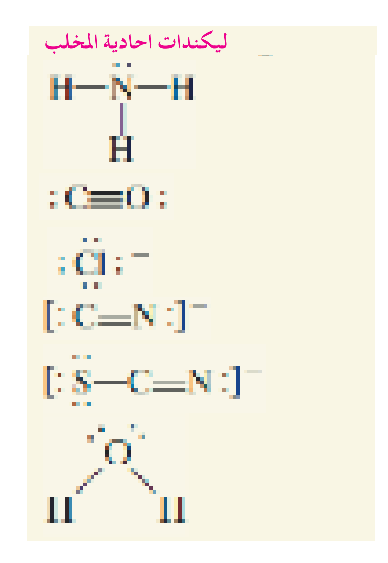
راسب ابيض

أي : إن أيوني Cl^- الموجودين في مجال التأين يمكن ترسيبهما من محلول المعقد على شكل كلوريد الفضة (راسب ابيض) بإضافة محلول نترات الفضة ($AgNO_3$) ، بينما ايون Cl^- الموجود في المجال التناسقي غير متاين في أعلاه .

8- الكيمياء التناسقية Coordination Chemistry

وهو ذلك الجزء من الكيمياء اللاعضوية المعني بدراسة المركبات التناسقية وصفاتها .

4-5 انواع الليكندات



أ- ليكندات أحادية المخلب

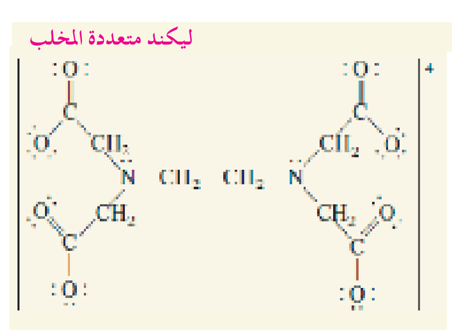
إن الغالبية العظمى من هذه الليكندات هي عبارة عن ايونات سالبة أو جزيئات متعادلة قادرة على منح مزدوج الكتروني واحد الى ايون الفلز الموجب ، وهي تحوي في تركيبها الكيميائي على ذرة واحدة قابلة للارتباط مع الذرة المركزية للفلز مثل الايونات Cl^- و F^- و Br^- و CN^- وجزيئات مثل الامونيا (NH_3) والكيل امين RNH_2 والبيريدين (C_5H_5N) وجزيئات الماء H_2O . وتسمى مثل هذه الليكندات بالليكندات أحادية المخلب أو احادية السن .

ليكندات ثنائية المخلب

$H_2\ddot{N}-CH_2-CH_2-\ddot{N}H_2$

ب- ليكندات ثنائية المخلب

هناك العديد من الايونات أو الجزيئات التي لها القدرة على الارتباط بايون الفلز عبر أكثر من ذرة واحدة (تمتلك مزدوج الكتروني غير مشترك في التفاعل) مكونة مركبات حلقية ، مثل ايون الاوكزالات $C_2O_4^{2-}$ وجزيئة اثيلين ثنائي أمين $NH_2-CH_2CH_2-NH_2$.



ج- ليكندات متعددة المخلب

وتشمل ليكندات معقدة تحتوي على ثلاث أو أربع وأحيانا حتى أكثر من ذلك من الذرات القادرة على المساهمة في بناء اواصر تناسقية . وكمثال على ذلك الليكند اثيلين ثنائي امين رباعي حامض الخليك (EDTA) . وهو ليكند سداسي السن لاحتوائه على ست ذرات قادرة على الارتباط التناسقي .

تسمى الليكندات التي ترتبط في موقعين أو أكثر في آن واحد مع نفس الايون الفلزي بالليكندات الكليتية (**Chelating ligand**) . ويوضح الجدول (**5-1**) امثلة لبعض انواع الليكندات احادية وثنائية المخلب .

الجدول 5-1 امثلة لبعض انواع الليكندات احادية وثنائية المخلب

اسم الليكند	تركيب الليكند	اسم الليكند	تركيب الليكند
ليكندات احادية المخلب			
كاربونيل	CO	نايتروسيل	NO
اكوا	H_2O	امين	NH_3
مثيل امين	CH_3NH_2	بيريدين	C_5H_5N
خلاتو	CH_3COO^-	ازيدو	N_3^-
سيانو	CN^-	يوريا	$\{(NH_2)_2CO\}$
كلورو	Cl^-	برومو	Br^-
ليكندات ثنائية المخلب			
اثيلين ثنائي امين (**en**)	$NH_2CH_2CH_2NH_2$	هايدرازين	NH_2NH_2
اوكزاليتو	$C_2O_4^{2-}$	كاربونيتو	CO_3^{2-}
نتراتو	NO_3^-	ثنائي مثيل كلايكوسيماتو	dmg^{1-}

5-5 قاعدة العدد الذري الفعال The Effective Atomic Number Rule(EAN)

قدمت أول محاولة لتفسير استقرارية المعقدات التناسقية من قبل سيدجويك (**Sidgwick**) الذي وسع نظرية الثماني للويس لتشمل المركبات التناسقية ، حيث افترض أن استقرارية هذه المركبات تتوقف على تماثل ترتيبها الالكتروني مع الترتيب الالكتروني للغازات النبيلة . حسب هذه القاعدة يصبح المعقد التناسقي مستقرا إذا كان مجموع الالكترونات الموجودة على الفلز أو الايون المركزي والالكترونات الممنوحة من قبل الليكندات تساوي العدد الذري لأحد الغازات النبيلة ($_{36}Kr$ أو $_{54}Xe$ أو $_{86}Rn$) . ويسمى المجموع الكلي للالكترونات على الذرة المركزية والممنوحة من الليكندات **بالعدد الذري الفعال**، وتسمى هذه القاعدة بقاعدة العدد الذري الفعال . وتنطبق هذه القاعدة على عدد كبير من المركبات المعقدة .

مثال 5-3

ما العدد الذري الفعال للمعقد $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ وهل تنطبق قاعدة (EAN) عليه ؟ اذا علمت ان العدد الذري للكوبلت 27 .

الحل :

يتم الحساب على وفق الآتي :

$Co = 27\ e^-$

$Co^{3+} = 24\ e^-$

$6NH_3 = 12\ e^-$

$[Co(NH_3)_6]^{3+} = 36\ e^-$

العدد الذري الفعال هنا يساوي 36 وهو يساوي العدد الذري للغاز النبيل الكربتون، ولهذا فالمركب المعقد يكون مستقراً لانه يخضع لقاعدة العدد الذري الفعال .

تمرين 5-2

احسب العدد الذري الفعال للمركبات التالية ثم بين هل تنطبق عليه قاعدة العدد الذري الفعال؟

$[Pd(NH_3)_6]^{4+}; [Fe(CN)_6]^{3-};$

$[Ni(en)_3]^{2+}$

ج: $35\ e^-$، لا تنطبق، $54\ e^-$، تنطبق، $38\ e^-$ ، لا تنطبق.

انتبه !

على الرغم من وجود عدد كبير من المركبات المعقدة التي تتماشى مع قاعدة العدد الذري الفعال، إلا أن هناك عدد من المعقدات تكون مستقرة على الرغم من عدم انطباق قاعدة العدد الذري الفعال عليها .

مثال 5-4

ما العدد الذري الفعال للمعقد $[CoCl_4]^{2-}$ وهل تنطبق قاعدة (EAN) عليه؟ اذا علمت ان العدد الذري للكوبلت هو 27 .

الحل :

$Co = 27\ e^-$

$Co^{2+} = 25\ e^-$

$4Cl^- = 8\ e^-$

$[CoCl_4]^{2-} = 33\ e^-$

العدد الذري الفعال هنا يساوي 33 وهو لا يساوي العدد الذري لاي من الغازات النبيلة لذا لا تخضع لقاعدة العدد الذري الفعال ولكن وعلى الرغم من ذلك فإن هذا المعقد مركب مستقر.

تمرين 5-3

ما هو العدد الذري الفعال للمعقد $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ و $[Ag(NH_3)_4]^+$ وهل تنطبق قاعدة (EAN) عليهم؟ اذا علمت ان العدد الذري للنيكل هو 28، والعدد الذري للفضة 47.

ج: $38\ e^-$، لا تنطبق، $54\ e^-$، تنطبق.

ونتيجة الاستثناءات الكثيرة لهذه القاعدة نستنتج بان أهمية هذه القاعدة تعد قليلة، إلا أنها مفيدة في مجال محدد من الكيمياء التناسقية وخاصة لمعقدات الكاربونيل الفلزية $[M(CO)_x]$، ومن الأمثلة على ذلك:

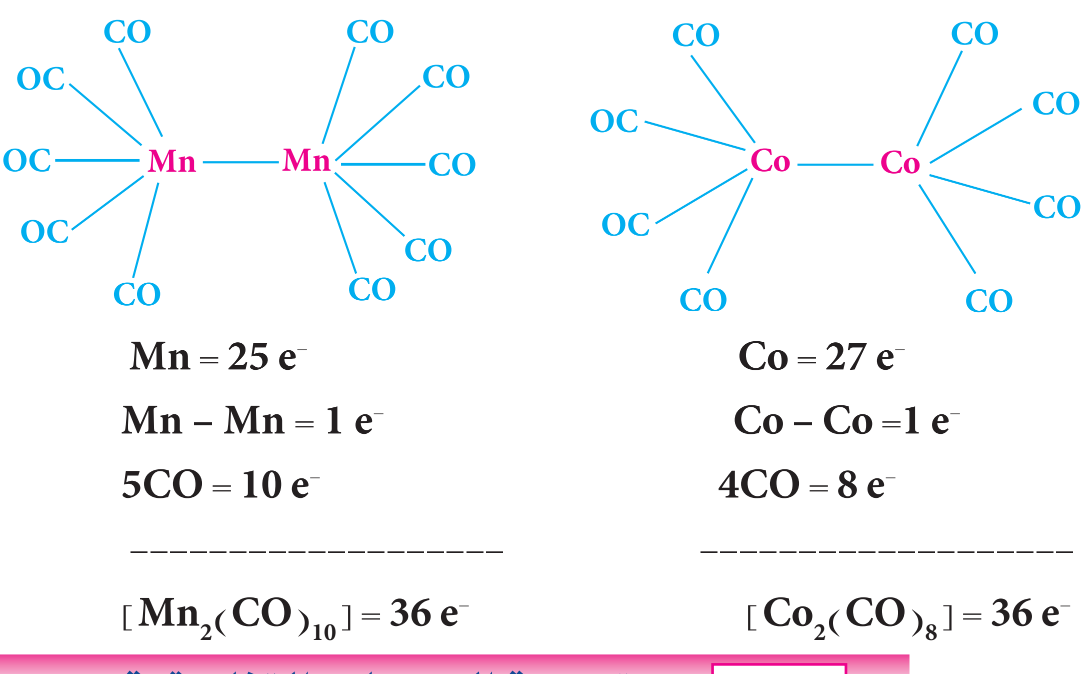
$Cr = 24\ e^-$	$Fe = 26\ e^-$	$Ni = 28\ e^-$
$6CO = 12\ e^-$	$5CO = 10\ e^-$	$4CO = 8\ e^-$
$[Cr(CO)_6] = 36\ e^-$	$[Fe(CO)_5] = 36\ e^-$	$[Ni(CO)_4] = 36\ e^-$

يتضح من قيمة العدد الذري الفعال لهذه المعقدات بأنها تتبع القاعدة. ومن ناحية اخرى، لا تتبع الفلزات ذات الأعداد الذرية الفردية قاعدة العدد الذري الفعال بإضافة هذا النوع من الليكندات لان الناتج النهائي سيكون عدداً فردياً من الالكترونات وبالتالي لا يساوي أياً من الأعداد 36 أو 54 أو 86 مهما كان عدد الكاربونيلات المضافة. لذلك وجد أن مثل هذه المركبات تتواجد بشكل مزدوجات جزيئية (Dimer) او متعددات جزيئية (Polymers) مثل المعقدان $[Mn_2(CO)_{10}]$ و $[Co_2(CO)_8]$. وفي هذه الحالة يكون احتساب العدد الذري الفعال لكل من المعقدين أعلاه كما يأتي:

تمرين 5-4

احسب العدد الذري الفعال للمعقد $[Re_2(CO)_{10}]$ ثم بين هل تنطبق قاعدة (EAN) عليه؟ اذا علمت ان العدد الذري لـRe هو 75 .

ج : $86\ e^-$ ، تنطبق .



$Mn = 25\ e^-$	$Co = 27\ e^-$
$Mn - Mn = 1\ e^-$	$Co - Co = 1\ e^-$
$5CO = 10\ e^-$	$4CO = 8\ e^-$
$[Mn_2(CO)_{10}] = 36\ e^-$	$[Co_2(CO)_8] = 36\ e^-$

6-5 تسمية المركبات التناسقية

يتم اتباع القواعد التي أوصت باستخدامها الهيئة المختصة في تسمية المركبات اللاعضوية في الاتحاد الدولي للكيمياء الصرفة والتطبيقية (IUPAC) لتسمية المركبات التناسقية وكما يأتي:

1- عند تسمية مركب ايوني، يسمى الايون السالب أولا ثم يتبع بالايون الموجب،كما هو الحال في تسمية الأملاح البسيطة (مع ملاحظة عند التسمية باللغة الانكليزية يسمى الايون الموجب أولا ثم يتبع بالايون السالب). فمثلا يسمى الملح

البسيط NaCl بكلوريد الصوديوم (Sodium chloride) بينما يسمى المعقد التناسقي $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ بكلوريد سداسي امين الكروم (III) (Hexaammine chromium (III) chloride).

2- في المركبات التناسقية، تسمى الليكندات أولا ثم الفلز وفي حالة وجود أكثر من ليكند فإنها تذكر في التسمية حسب الترتيب الأبجدي للحروف باللغة الانكليزية، لكن التسمية تكون باللغة العربية، مثل :

$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$

كلوريد رباعي أكوا ثنائي كلوروالكروم (III)

Tetraaqua dichloro chromium(III) chloride

انتبه !

عند كتابة الاسم العلمي باللغة الانكليزية لا توضع فراغات عند كتابة الاسم العلمي للايون السالب او الايون الموجب ولكن يوضع فراغ واحد بين اسم الايون الموجب واسم الايون السالب. ولكننا لم نتبع هذا السياق العلمي وذلك لتسهيل كتابة الاسم العلمي باللغة العربية.

3- تنتهي الليكندات السالبة بالحرف (و) وباللغة الانكليزية بالحرف (o) بينما تسمى الليكندات المتعادلة باسم الجزيئة دون تغيير عدا الماء فيسمى أكوا (aqua) والامونيا بالأمين و (ammine) حيث يتكرر الحرف m عند كتابتها باللغة الانكليزية مرتين عند التعبير عن الامونيا لتفريقها عن الأمينات الأخرى حيث تكتب باستخدام حرف m واحد. أما الليكندات الموجبة (والتي هي نادرة) فتنتهي ب (يوم) (ium). يوضح الجدول (5 – 2) أمثلة على اسماء بعض الليكندات السالبة و الموجبة بنوعيها احادية المخلب وثنائية المخلب :

الجدول 5–2 اسماء ورموز عدد من الليكندات

اسم الليكند باللغة الانكليزية	اسم الليكند باللغة العربية	رمز الليكند
Chloro	كلورو	Cl^-
Cyano	سيانو	CN^-
Acetato	خلاتو	CH_3COO^-
Thiocyanato	ثايوسياناتو	SCN^-
Ethylenediamine	اثيلين ثنائي امين	$NH_2CH_2CH_2NH_2$
Hydrazinium	هايدرازينيوم	$NH_2NH_3^+$

4- تستعمل البادئات ثنائي (di) وثلاثي (tri) ورباعي (tetra) ...... الخ قبل أسماء الليكندات البسيطة مثل برومو ونايترو وغيرها عندما يوجد أكثر من ليكند من نفس النوع في المعقد، في حين تستخدم البادئات بس (bis) وترس (tris) قبل أسماء الليكندات المعقدة مثل اثلين ثنائي أمين والذي يرمز له (en) واثيلين ثنائي أمين رباعي حامض الخليك والذي يرمز له (EDTA)، مثل :

$[Co(en)_2Cl_2]_2SO_4$

كبريتات ثنائي كلورو بس (اثيلين ثنائي امين) الكوبلت (III)

Dichloro bis (ethylenedi amine) cobalt (III) sulphate

5- يعبر عن حالة التأكسد للذرة المركزية بالأرقام الرومانية وتحصر بين قوسين مباشرة بعد اسم الفلز . عندما تكون حالة التأكسد مساوية صفراً فيستعمل الرقم (0) . مثل :

$[Ni(CO)_4]$

رباعي كاربونيل نيكل (0)

Tetracarbonyl nickel(0)

6- عندما يكون المعقد ايونا سالبا ينتهي اسم الفلز المركزي ب (ات) (ate) وفي أكثر الأحيان تستعمل الأسماء اللاتينية للفلز (مثلاً الحديد فيرم والصوديوم نتروم والرصاص بلمبم .. الخ) . أما في المعقدات الأيونية الموجبة أو المتعادلة فيبقى اسم الفلز المركزي دون أي تغيير . مثل :

$Ca_2[Fe(CN)_6]$

سداسي سيانو فيرات (II) الكالسيوم

Calcium hexacyano ferrate(II)

$[Fe(H_2O)_6]SO_4$

كبريتات سداسي اكوا حديد (II)

Hexa aqua iron (II) sulphate

$[Ni(dmg)_2]$

بس (ثنائي مثيل كلايكسيماتو) نيكل (II)

Bis(dimethyl glyoximato) nickel(II)

تمرين 5-5

سم المعقدات التناسقية الاتية :

$[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$ ،

$Na[Co(NH_3)_4Cl_2]$ ،

$K_2[PtCl_6]$ ،

$[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ ،

$[Cu(en)_2]Cl_2$ ،

$(NH_4)_2[Cr(SCN)_6]$

7-5 نظريات التآصر في المركبات التناسقية

لقد كانت نظرية السلسلة ونظرية التناسق لفرنر لتفسير بنية المعقدات التناسقية مقدمة بسيطة لفهم التآصر في المركبات التناسقية، تلى ذلك توسعا واهتماما كبيرين نتج عنهما ثلاث نظريات تستعمل في الوقت الحاضر لوصف طبيعة التآصر في المعقدات التناسقية هي :

1- نظرية أصرة التكافؤ Valence Bond Theory (VBT)
2- نظرية المجال البلوري Crystal Field Theory (CFT)
3- نظرية الاوربيتال الجزيئي
Molecular Orbital Theory (MOT)

وسنقوم في هذه المرحلة الدراسية بشرح مبسط لنظرية أصرة التكافؤ فقط، تاركين دراسة كل من نظرية المجال البلوري ونظرية الاوربيتال الجزيئي للمراحل الجامعية.

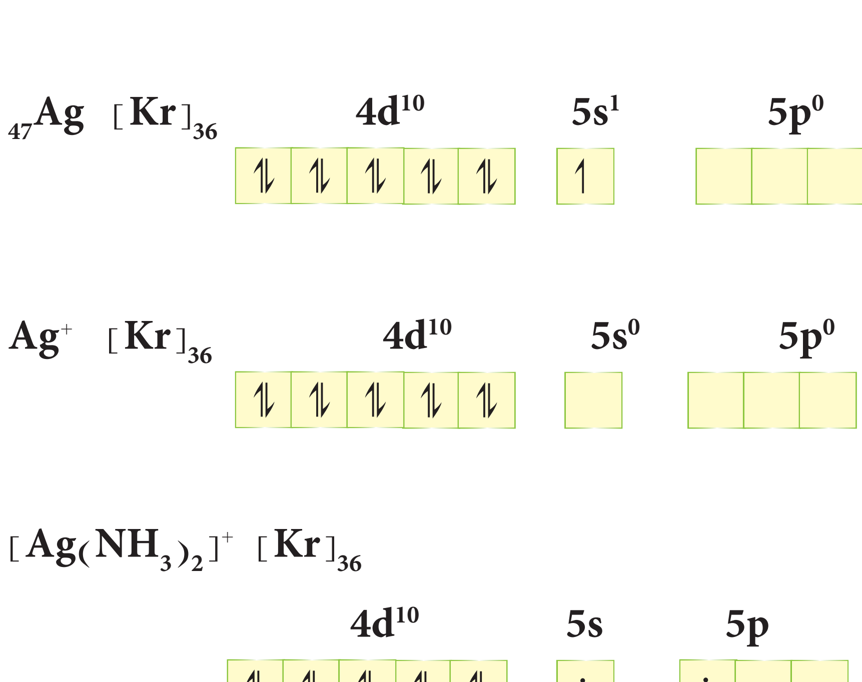
5 - 7 - 1 نظرية آصرة التكافؤ

لقد تم تطبيق مفهوم آصرة التكافؤ على المركبات التناسقية وبنجاح كبير التي يطلق عليها عادة اسم نظرية آصرة التكافؤ للمركبات التناسقية، وهي ذات علاقة وثيقة بالتهجين والشكل الهندسي للذرة المركزية. ويعد تكوين المعقد حسب هذه النظرية تفاعلا بين قاعدة لويس (الليكند) وحامض لويس (الفلز) مع تكوين آصرة تناسقية بين الليكند والفلز. تُمثل في هذه النظرية اوربيتالات الفلز بمربعات (أو في بعض الاحيان دوائر) لبيان توزيع الكترونات الغلاف الخارجي للفلز والالكترونات الآتية من الليكندات. وسنقوم بتطبيق هذه النظرية على المركبات التناسقية ذات الاعداد التناسقية 2 و 3 و 4 فقط تاركين تطبيق النظرية على الاعداد التناسقية الاعلى الى المراحل الدراسية القادمة .

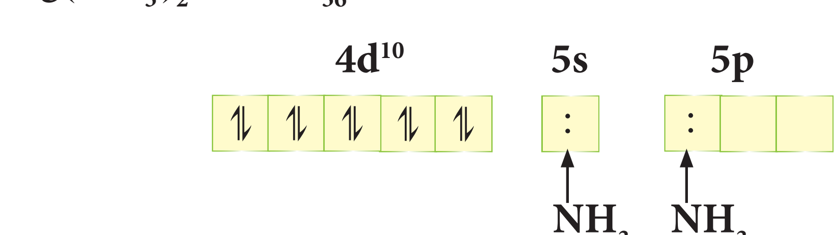
فمثلا في حالة الأيون المعقد ثنائي امين الفضة (I) $[Ag(NH_3)_2]^+$ يكون الترتيب الالكتروني للغلاف الخارجي للفضة والترتيب الالكتروني في المعقد كالآتي:

$_{47}Ag\ [Kr]_{36}$ $4d^{10}$ $5s^{1}$ $5p^{0}$

$Ag^{+}\ [Kr]_{36}$ $4d^{10}$ $5s^{0}$ $5p^{0}$



$[Ag(NH_3)_2]^{+}\ [Kr]_{36}$



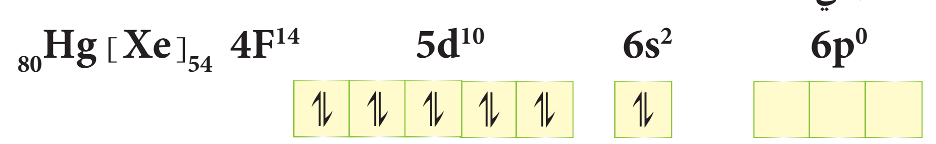
تمرين 5-6

اعتمادا على **VBT** بين توزيع الكترونات الفلز والالكترونات الاتية من الليكندات للمعقد $[Cu(CN)_2]^{-}$

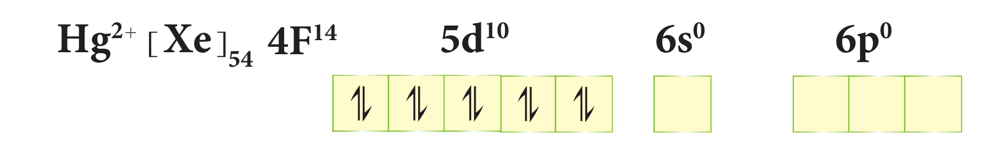
- اربعة الكترونات اتية من ليكندين
- نوع التهجين **sp** من اشتراك اوربيتال واحد من **s** واوربيتال واحد من **p** في التآصر .
- شكل الايون المعقد خطي (**Linear**) .
- صفة الايون المعقد دايامغناطيسي نتيجة عدم وجود الكترونات منفردة فيه .

أما الايون المعقد ثلاثي يودو زئبقات (**II**) $[HgI_3]^{-}$ فيكون الترتيب الالكتروني للغلاف الخارجي لفلز الزئبق والترتيب الالكتروني في المعقد كما يأتي :

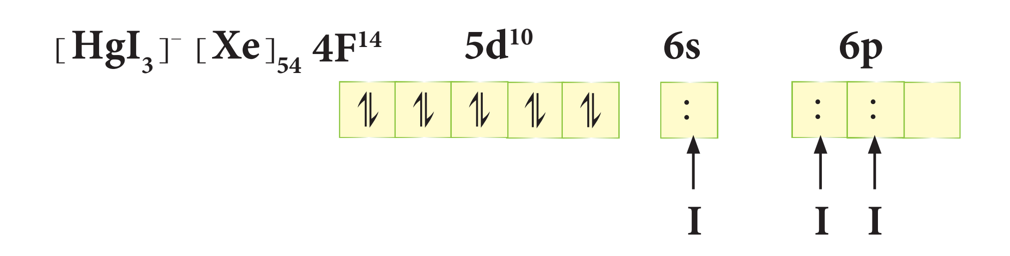
$_{80}Hg\ [Xe]_{54}\ 4F^{14}$ $5d^{10}$ $6s^{2}$ $6p^{0}$



$Hg^{2+}\ [Xe]_{54}\ 4F^{14}$ $5d^{10}$ $6s^{0}$ $6p^{0}$

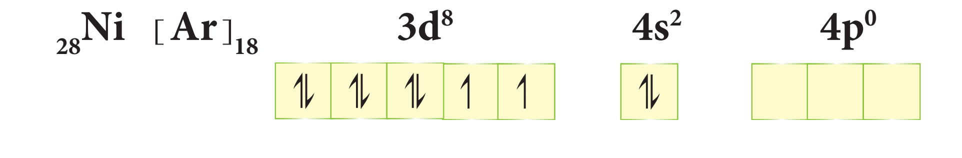


$[HgI_3]^{-}\ [Xe]_{54}\ 4F^{14}$ $5d^{10}$ $6s$ $6p$



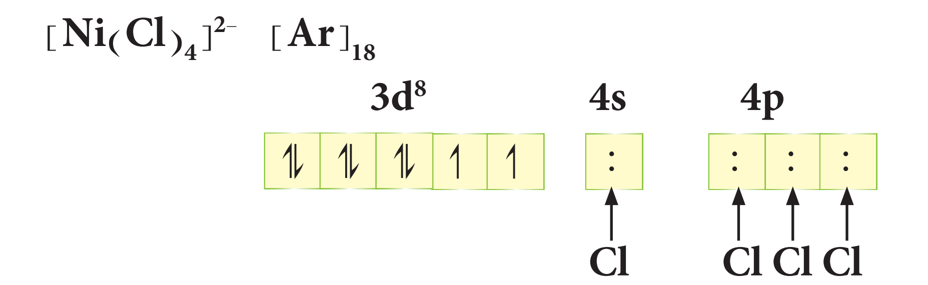
- ستة الكترونات اتية من ثلاث ليكندات .
- نوع التهجين sp^2 من اشتراك اوربيتال واحد من s واوربيتالين من p في التآصر .
- شكل الايون المعقد مثلث مستوٍ (**Trigonal planar**) .
- صفة الايون المعقد دايامغناطيسي نتيجة عدم وجود الكترونات منفردة فيه .

أما الايون المعقد رباعي كلورو نيكلات (II) $[Ni(Cl)_4]^{2-}$ فيكون الترتيب الالكتروني للغلاف الخارجي للنيكل والترتيب الالكتروني في المعقد كما يأتي :



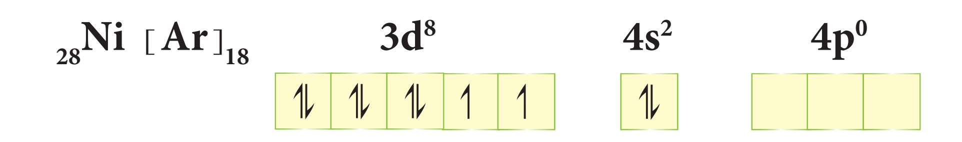
Ni^{2+} $[Ar]_{18}$

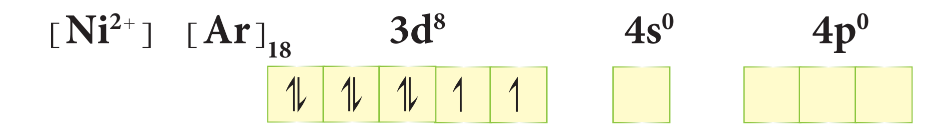
$3d^8$ $4s^0$ $4p^0$

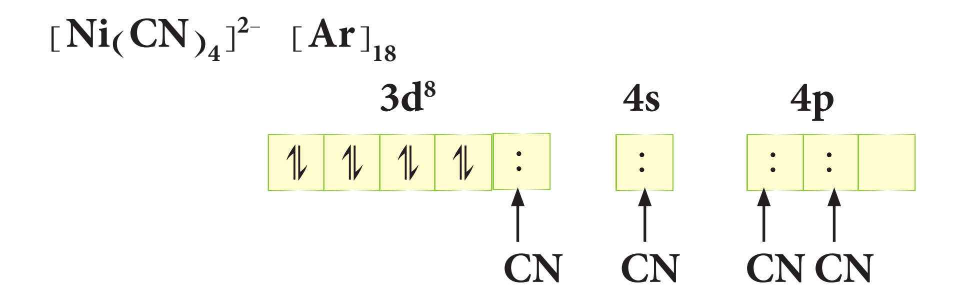


- ثمانية الكترونات آتية من أربع ليكندات .
- التهجين sp^3 من اشتراك أوربيتال واحد من s وثلاثة أوربيتالات من p في التآصر .
- شكل الايون المعقد رباعي الاوجه منتظم (**Tetrahedral**) .
- صفة الايون المعقد بارامغناطيسي نتيجة لوجود الكترونين غير مزدوجين .

أما في حالة الايون المعقد رباعي سيانو نيكلات (II) $[Ni(CN)_4]^{2-}$ فيكون الترتيب الالكتروني للغلاف الخارجي للنيكل والترتيب الالكتروني في المعقد كما يأتي :







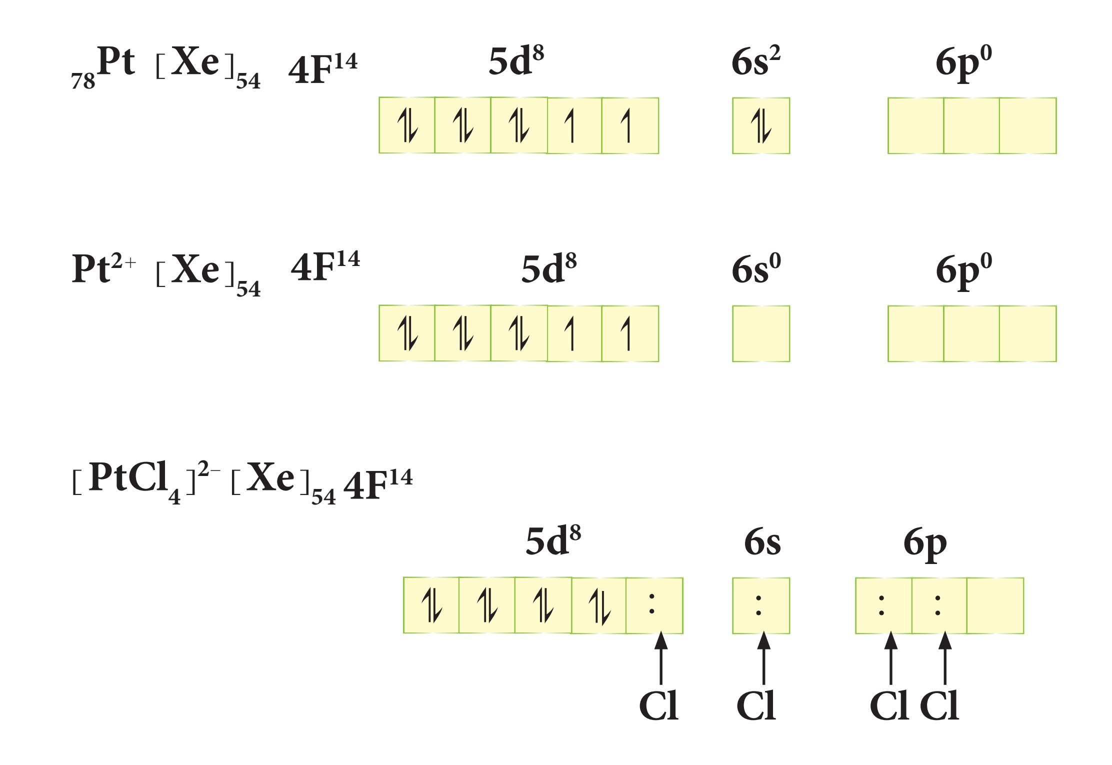
- ثمانية الكترونات آتية من اربعة ليكندات.
- نوع التهجين dsp^2 من اشتراك اوربيتال واحد من **d** واوربيتال واحد من **s** واوربيتالين من **p** في التآصر.
- شكل الايون المعقد مربع مستوي (**Square planer**).
- صفة الايون المعقد دايامغناطيسي نتيجة عدم وجود الكترونات منفردة فيه.

نلاحظ من المثالين السابقين أن الكترونات **d** المنفردة بقيت على ما هي عليه في حالة المعقد $[Ni(Cl)_4]^{2-}$ بينما أصبحت مزدوجة في حالة المعقد $[Ni(CN)_4]^{2-}$، أي أن لنوع الليكند تأثيراً مهماً في هذه الحالة حيث أن الايون CN^- يُعَدُّ ليكنداً قوياً؛ لانه يجعل الالكترونات المنفردة في المعقد المتكون تزدوج، بينما يعتبر الايون Cl^- ليكند ضعيف لانه غير قادر على جعل الالكترونات المنفردة تزدوج. وعليه تصنف الليكندات المعروفة حسب سلسلة الطيف الكيميائي الى ليكندات قوية وليكندات ضعيفة. يوضح الجدول (5 - 3) بعض أنواع الليكندات القوية والضعيفة:

الجدول 5-3 بعض انواع الليكندات الضعيفة والقوية

الرمز	الاسم	الرمز	الاسم
ليكندات ضعيفة		ليكندات قوية	
I^-	يوديد	CN^-	سيانيد
Br^-	بروميد	NH_3	امونيا
Cl^-	كلوريد	$NH_2CH_2CH_2NH_2$	اثلين ثنائي امين
F^-	فلوريد	NO_2^-	نتريت
OH^-	هيدروكسيد	CO	كاربونيل
H_2O	ماء	C_5H_5N	بيريدين

أما في حالة عناصر السلسلتين الانتقاليتين الثانية والثالثة فان معقداتها رباعية التناسق تكون ذات أشكال هندسية من نوع مربع مستوٍ (تهجين dsp^2) بغض النظر عن كون الليكند قوياً أو ضعيفاً. وفي هذه الحالة يكون السبب هو حجم الايون الكبير مقارنة بحجم الايون في السلسلة الانتقالية الأولى، وعليه في حالة المعقد $[PtCl_4]^{2-}$ يكون الترتيب الالكتروني للغلاف الخارجي لفلز البلاتين والترتيب الالكتروني في المعقد كالأتي:



- ثمانية إلكترونات آتية من اربعة ليكندات Cl^-
- نوع التهجين dsp^2 من اشتراك اوربيتال واحد من d واوربيتال واحد من s واوربيتالين من p في التآصر.
- شكل الايون المعقد مربع مستوي
- صفة الايون المعقد دايامغناطيسي نتيجة عدم وجود إلكترونات منفردة فيه.

تمرين 5-7

لماذا المعقد $[NiCl_4]^{2-}$ بارامغناطيسي بينما المعقد $[PtCl_4]^{2-}$ دايا مغناطيسي؟ وضح ذلك وفق نظرية آصرة التكافؤ.

ويمكن معرفة التهجين وبالتالي الشكل الهندسي للمركبات المعقدة وخاصة التي تكون ذرتها المركزية ذات عدد ذري مفرد من خلال حساب عدد الالكترونات المنفردة في مركباتها المعقدة. ويعرف الزخم المغناطيسي (μ) الناتج من برم الالكترونات وفق المعادلة الاتية:

$$\mu\,(B.M) = [e(e+2)]^{1/2}$$

حيث أن e = عدد الالكترونات المنفردة و أن B.M هي وحدة لقياس الزخم المغناطيسي تسمى بور مغنيتون (Bohr Magneton). ولتوضيح ذلك ناخذ المثال 5-5 .

مثال 5-5

لنفرض أن للكوبلت (II) المعقد $[Co(L)_4]^{2+}$ حيث أن L يمثل ليكند أحادي المخلب . اكتب تهجين هذا المعقد ثم جد الزخم المغناطيسي :

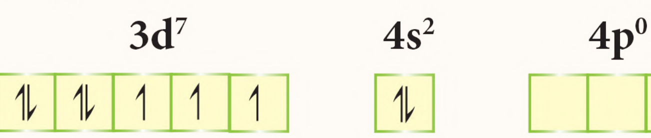
الحـــل :

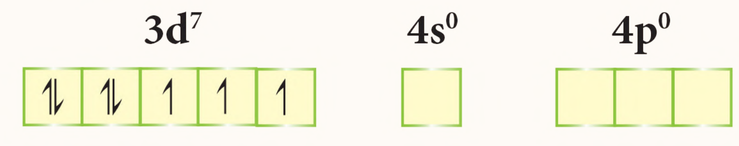
يتم معرفة التهجين على وفق الاتي :

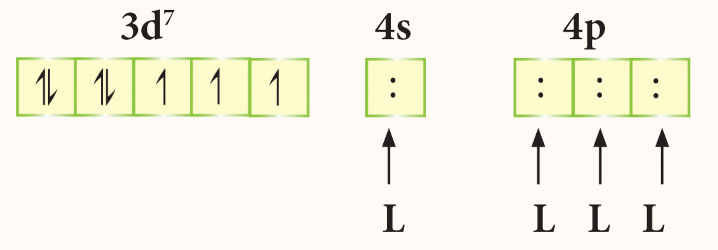
1- الحالة الاولى (ليكند ضعيف)

يكون الترتيب الالكتروني للغلاف الخارجي لفلز الكوبلت والترتيب الالكتروني في المعقد كالاتي :









نلاحظ على وفق هذا الترتيب ان عدد الالكترونات المنفردة يساوي 3 ، وعليه تكون قيمة الزخم المغناطيسي كالاتي :

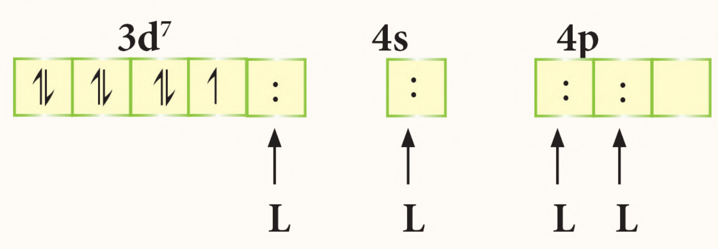
$$\mu = [e(e+2)]^{1/2}$$

$$\mu = [3(3+2)]^{1/2} = 3.87\ B.M$$

2- الحالة الثانية (ليكند قوي)

يكون الترتيب الالكتروني في المعقد كالاتي :

$[Co(L)_4]^{2+}$



هل تعلم

انه يمكن قياس قيمة الزخم المغناطيسي للمعقدات عملياً باستخدام جهاز خاص بذلك يسمى مقياس الزخم المغناطيسي.

تمرين 5-8

اعتماداً على نظرية آصرة التكافؤ (VBT) ، ما نوع التهجين والشكل الهندسي والصفة المغناطيسية للمعقدين $[Co(H_2O)_4]^{2+}$ و $[PdCl_4]^{2-}$ ثم احسب μ لكل منها .

ج : dsp^2 ، مربع مستوي ، دايامغناطيسية .

sp^3 ، رباعي الاوجه منتظم ، بارامغناطيسية .



نلاحظ على وفق هذا الترتيب ان عدد الالكترونات المنفردة يساوي 1 ، وعليه يكون قيمة الزخم المغناطيسي كالاتي :

$$\mu = 1(1+2)^{1/2} = 1.73\ B.M$$

أذن من خلال معرفة الزخم المغناطيسي يمكن معرفة نوع التهجين، ففي حالة هذا المعقد يكون التهجين في الحالة الاولى اي عندما يكون قيمة الزخم المغناطيسي تساوي 3.87 B.M من نوع sp^3 ، بينما يكون نوع التهجين عندما تكون قيمة الزخم المغناطيسي 1.73 B.M من نوع dsp^2 .

8-5 الأعداد التناسقية والأشكال الهندسية المتوقعة

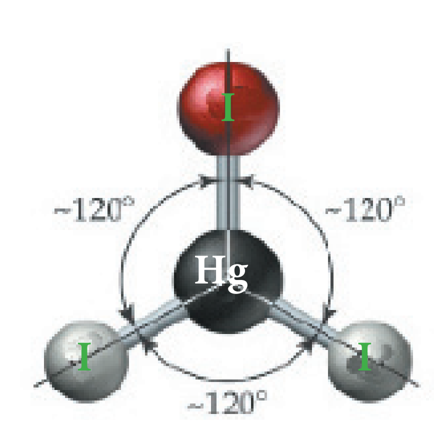
عرفنا سابقا إن العدد التناسقي يمثل عدد الليكندات مضروبة في عدد المخالب المرتبطة مباشرة بالفلز المركزي وان لهذا العدد علاقة بالشكل الهندسي المتوقع للمعقد التناسقي. تتراوح قيم الأعداد التناسقية من 2 الى 9 واكثرها شيوعاً هي 4 و 6. وسنتطرق الآن الى أعداد التناسق من 2 الى 4 في المركبات التناسقية مع ذكر الأشكال الهندسية الأكثر شيوعا لكل عدد.

1- العدد التناسقي 2

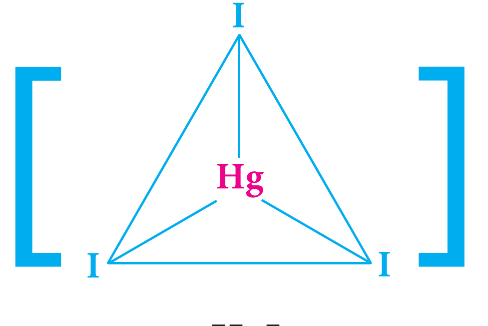
يعد العدد التناسقي 2 نادرا، والمعقد $[Ag(NH_3)_2]^+$ من أحسن الأمثلة التي تعبر عن هذا العدد التناسقي. وكما هو متوقع فان هذا الايون المعقد يمتلك التركيب الخطي $[H_3N-Ag-NH_3]^+$. ويكون هذا العدد التناسقي شائعاً في معقدات النحاس (I) والفضة (I) والذهب (I) وكما يتضح في الأمثلة الآتية :

$[NC-Ag-CN]^-$; $[Cl-Au-Cl]^-$; $[CN-Cu-CN]^-$

2- العدد التناسقي 3



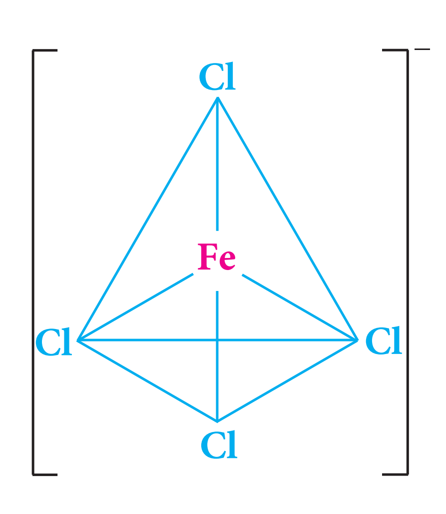
المعقدات التي تمتلك العدد التناسقي ثلاثة نادرة أيضا ، والأمثلة في هذا المجال قليلة ويعد الايون المعقد السالب $[HgI_3]^-$ من أحسن الأمثلة على ذلك. والشكل الهندسي المتوقع لهذا النوع من المعقدات هو شكل المثلث المستوي (Trigonal Planer).

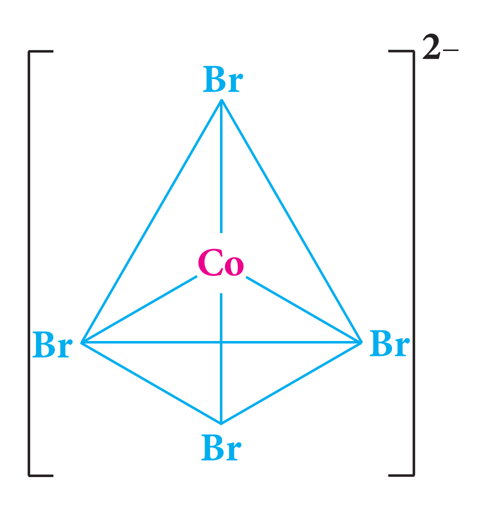


$[HgI_3]^-$

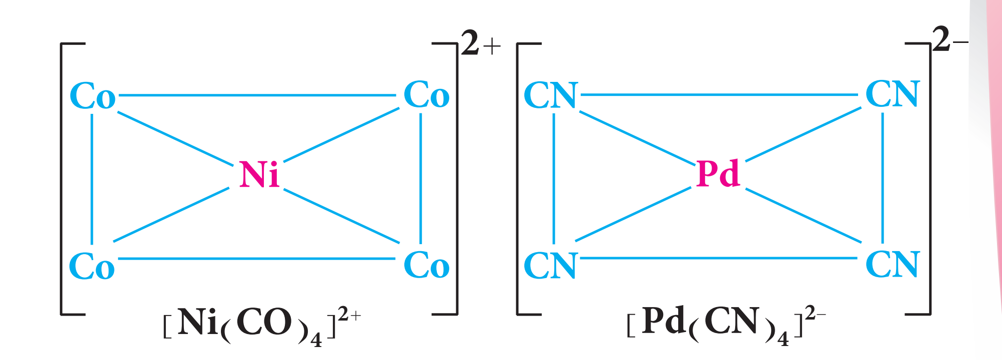
3- العدد التناسقي 4

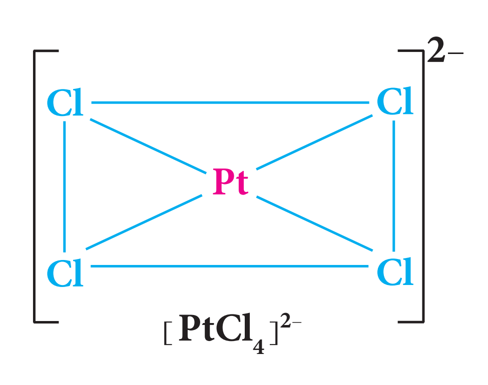
يُعَدُّ العدد التناسقي 4 من اكثر الاعداد التناسقية شيوعاً ويكون للمعقدات التناسقية من هذا النوع أهمية كبيرة في الكيمياء التناسقية، حيث تترتب الاعداد حول ذرة الفلز المركزية بشكل ينتج عنه معقد تناسقي بشكل رباعي الاوجه منتظم (Tetrahedral) اومربع مستوٍ (Square planer). ومن الأمثلة على المعقدات التناسقية ذات الشكل رباعي الاوجه منتظم هي $[CoBr_4]^{2-}$ و $[FeCl_4]^-$.





أما المعقدات ذات الشكل الهندسي مربع مستوٍ فتتكون بصورة خاصة مع الايونات Ni^{2+} و Cu^{2+} و Pd^{2+} و Pt^{2+} و Au^{3+} . ومن الامثلة على المعقدات التناسقية ذات الشكل مربع مستوي هي $[PtCl_4]^{2-}$ و $[Ni(CO)_4]^{2+}$ و $[Pd(CN)_4]^{2-}$.





هل تعلم

ان المركب ثنائي امين ثنائي كلورو بلاتين (II) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ هو دواء فعال ضد بعض انواع السرطان حيث يقوم هذا المركب بالارتباط مع الحامض النووي DNA حيث يتم إبدال ايوني الكلوريد بذرتي نتروجين مانحة على جزيء DNA. وهذا يؤدي الى خطأ (طفرة) في تكرار ترتيب الحوامض الامينية في DNA حيث تدمر الخلايا السرطانية.

المعادلات الرئيسة

الزخم المغناطيسي رقم الصفحة 213 $\mu_{(B.M)} = [e(e+2)]^{1/2}$

المفاهيم الاساسية

الملح المزدوج والمركب التناسقي

عند مزج محلولي ملحين بسيطين بنسب مولية بسيطة نحصل على نوعين من مركبات الاضافة هما الملح المزدوج (Doble Salt) والمركب التناسقي (Coordination Compound). والملح المزدوج هو مركب اضافة مستقر يعطي عند اذابته في الماء كافة الايونات المكونة له بحيث يحتفظ كل ايون بصفاته المستقلة. اما المركب التناسقي فهو ايضا مركب اضافة مستقر لكنه لا يعطي كافة الايونات المكونة له عند ذوبانه في الماء, أي ان الصفات المستقلة لقسم من الايونات المكونة له سوف تختفي.

نظرية السلسلة Chain Theory

وهي النظرية التي تفسر تكون المركبات التناسقية بافتراض ان الليكندات ترتبط مع بعضها على شكل سلسلة على غرار تكوين السلاسل بين ذرات الكاربون الذي كان معروفا في الكيمياء العضوية وترتبط مع الايون المركزي لاشباع نوع واحد من التكافؤ.

نظرية فرنر Werner's Theory

وهي النظرية التي تفسر تكون المركبات التناسقية بافتراض ان اكثر العناصر تمتلك نوعين من التكافؤ, تكافؤ اولي يعرف بحالة التاكسد وتكافؤ ثانوي يعرف بعدد التناسق. ويحاول كل عنصر عند اشتراكه في تكوين مركب تناسقي اشباع كلا التكافئين حيث تتشبع التكافؤات الاولية بايونات سالبة اما التكافؤات الثانوية فتتشبع بايونات سالبة او جزيئات متعادلة.

الليكند Ligand

جزيء او ايون سالب الشحنة يرتبط بالايون المركزي من خلال ذرة مانحة واحدة او اكثر من المزدوجات الالكترونية. وعندما يهب الليكند مزدوجا واحدا من الالكترونات فانه يدعى احادي المخلب (monodentate) وعندما يهب زوجين من الالكترونات يدعى ثنائي المخلب (bidentate) وعندما يهب اكثر من زوجين من الالكترونات يدعى متعدد المخلب (multidentate).

قاعدة العدد الذري الفعال Effective Atomic Number Rule (EAN)

تنص هذه القاعدة على ان المعقد التناسقي يصبح مستقرا اذا كان مجموع الالكترونات الموجودة على الفلز والالكترونات الممنوحة من قبل الليكندات تساوي العدد الذري لأحد الغازات النبيلة Kr او Xe او Rn . ويسمى المجموع الكلي للالكترونات على الذرة المركزية والممنوحة من الليكندات بالعدد الذري الفعال.

نظرية اصرة التكافؤ Valence Bond Theory (VBT)

تعد هذه النظرية تكوين المركبات التناسقية تفاعلا بين حامض لويس (الفلز) وقاعدة لويس (الليكند) مع تكوين اصرة تناسقية بينهما. وهي ذات علاقة وثيقة بالتهجين والشكل الهندسي للمعقدات. وتمثل في هذه النظرية اوربيتالات الفلز بمربعات (او في بعض الأحيان دوائر) لبيان توزيع الكترونات الغلاف الخارجي للفلز والالكترونات الآتية من الليكندات.

الاعداد التناسقية والاشكال الهندسية

ان للعدد التناسقي «عدد الليكندات التي ترتبط بالايون المركزي باواصر تناسقية مضروبة في عدد المخالب» علاقة بالشكل الهندسي المتوقع للمعقد التناسقي. فاذا كان العدد التناسقي يساوي 2 فان الشكل الهندسي المتوقع يكون ذو رركيب خطي، اما اذا كان العدد التناسقي يساوي 3 فان الشكل الهندسي المتوقع يكون مثلث مستوي (Trig - nal Planer).

واذا كان العدد التناسقي يساوي 4 فان الشكل الهندسي المتوقع يكون اما بشكل رباعي الاوجه منتظم (Tetrahedral) او مربع مستوي (Square Planer).

اسئلة الفصل الخامس

1-5 ما الذي يميز العناصر الانتقالية عن العناصر الممثلة؟

2-5 ماهو الفرق بين الأملاح المزدوجة والمركبات المعقدة ؟

3-5 عند مزج محلول $FeSO_4$ مع محلول $(NH_4)_2SO_4$ بنسبة مولية 1 :1 فان المحلول الناتج يعطي كشفاً لايون Fe^{2+} ، بينما عند مزج محلول $CuSO_4$ مع محلول الامونيا بنسبة مولية 1 : 4 فان المحلول الناتج لا يعطي كشفاً لايون Cu^{2+} . وضح ذلك ؟

4-5 عرف العدد الذري الفعال، ثم احسب قيمته لكل من المعقدات الآتية:

1- $[PtCl_6]^{2-}$
2- $[Pt(NH_3)_6]$
3- $[FeCl_4]^-$
4- $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$
5- $[Ag(NH_3)_2]^+$

ج : 1) 86 ; 2) 90 ; 3) 31 ; 4) 33 ; 5) 50

5-5 ما العدد التاكسدي (التكافؤ الاولي) للحديد في المركبات الآتية :

1- $[Fe(CO)_5]$
2- $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$
3- $K_3[Fe(CN)_6]$
4- $[Fe(H_2O)_5(NO)]SO_4$

ج : 1) 0 ، 2) +3 ، 3) +3 ، 4) +2

6-5 سم المركبات المعقدة الآتية :

1- $[Fe(H_2O)_5(NO)]^{2+}$
2- $Na_2[Fe(CN)_5(NO)]$
3- $[Co(N_3)(NH_3)_5]SO_4$
4- $K_4[Ni(CN)_4]$
5- $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$
6- $[Ni(en)_2Cl_2]^{2+}$
7- $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$
8- $K_2[PtCl_6]$

7-5 اكتب الصيغ التركيبية للمركبات التناسقية الآتية :

أ- نترات ترس (أثيلين ثنائي أمين) كوبلت (III) .

ب- رباعي سيانونيكلات (0) بوتاسيوم .

ج - ايون اكوا بس اوكزالاتوكرومات (III) .

د - رباعي كلورونيكلات (II) بوتاسيوم .

هـ- رباعي كلورومانغنات (II) بوتاسيوم .

و - كلوريد سداسي اكوا تيتانيوم (III) .

ز - رباعي كاربونيل نيكل (0) .

ح - ايون(اثيلين ثنائي أمين) رباعي يودو كرومات (III) .

ط - ايون اكوا سيانو بس اثلين ثنائي الامين الكوبلت (III) .

ي - ايون رباعي امين نحاس (II) .

8-5 اذا كانت لديك المركبات التناسقية الثلاثة الآتية :

$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl.2H_2O$ و $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ و $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2.H_2O$ فما هو الآتي :

أ- العدد التأكسدي (التكافؤ الاولي) للكروم في كل مركب ؟

ب- العدد التناسقي للكروم في كل مركب ؟

ج- أسماء هذه المركبات ؟

9-5 اختر الإجابة الصحيحة في كل مما يأتي :

1- إن العدد التأكسدي (التكافؤ الاولي) للكروم في الايون المعقد $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$ هو :

أ- 3 ب- 1 جـ- 6 د- 5

2- إن الصيغة التركيبية للمركب (ثنائي كلورو بس (يوريا) نحاس (II) هي :

أ- $[Cu\{(NH_2)_2CO\}_2]Cl_2$

ب- $[Cu\{(NH_2)_2CO\}Cl]Cl$

ح- $[CuCl_2\{(NH_2)_2CO\}_2]$

د - جميع الاجابات السابقة خطأ.

3- إن اسم المركب $[Pt(NH_3)_3Br(NO_2)Cl]Cl$ على وفق نظام الـIUPAC هو :

أ- كلوريد ثلاثي أمين كلورو برومو نايترو بلاتين (IV) .

ب- كلوريد ثلاثي أمين كلورو برومو نايترو كلورو بلاتين (IV) .

جـ- كلوريد ثلاثي أمين برومو كلورو نايترو بلاتين (IV) .

د- كلوريد ثلاثي أمين نايترو كلورو برومو بلاتين (IV) .

10-5 اعتمادا على نظرية آصرة التكافؤ (VBT) أجب عن الأسئلة التالية لكل من المركبات التناسقية الاتية :

$[Co(CN)_4]^{2-}$; $[Zn(CN)_4]^{2-}$; $[CoCl_4]^{2-}$; $[Ni(dmg)_2]$; $[pd(CN)_4]^{2-}$; $[PtCl_4]^{2-}$;
$[ZnCl_2(NH_3)_2]$

أ- ما نوع التهجين للذرة المركزية ؟

ب- ما الشكل الهندسي للمعقد ؟

جـ- ما الصفة المغناطيسية للمعقد ؟ ولماذا ؟

11-5 اعتمادا على نظرية آصرة التكافؤ (VBT) ماهو عدد الالكترونات المنفردة للمركبات التناسقية التالية، وما قيمة (μ) لكلٍ منها؟ $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$; $[Ni(H_2O)_4]^{2+}$

12-5 لنفرض ان للنيكل II في المعقد الايوني $[NiL_4]^{2-}$ الليكند L حيث يمثل ليكند احادي المخلب جد :

1) شحنة الليكند L .

2) التهجين للذرة المركزية في المعقد الايوني.

3) الزخم المغناطيسي (μ) .

13-5 عرف المصطلحات الاتية :

المركب التناسقي، ليكند ، ذرة مانحة ، عدد التناسق ، ليكندات كليتية .

الفصل السادس

6

طرائق التحليل الكيميائي

Chemical Analysis



بعد الانتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن :

- ☐ يفهم الانواع المختلفة من طرائق التحليل الكيميائي.
- ☐ يميز بين التحليل النوعي والتحليل الكمي .
- ☐ يكشف عن بعض الايونات الموجبة.
- ☐ يدرك اهمية التحليل الوزني لمعرفة كمية المواد المجهولة بطرائقها المختلفة .
- ☐ يفهم اسلوب انجاز عملية التحليل الوزني والخطوات التي تتضمنها هذه العملية.
- ☐ يستطيع حساب المعامل الوزني واجراء الحسابات اللازمة في عملية التحليل الوزني.
- ☐ يميز اهمية التحليل الحجمي في معرفة تراكيز المحاليل المجهولة وحساب كميات المواد المذابة فيها.
- ☐ يدرك اهمية حساب الكتل المكافئة للمواد المختلفة وعلاقة ذلك بنوع التفاعل الكيميائي الذي تسلكه في عملية التحليل.
- ☐ يميز بين بعض الادوات المهمة التي تستعمل في عملية التحليل الحجمي.
- ☐ يدرك كيفية ايجاد نقطة نهاية التفاعل بالاعتماد على استعمال الدلائل اللونية وعلاقة هذه النقطة بنقطة التكافؤ.

1-6 مقدمة

لعمليات التحليل الكيميائي تطبيقات واسعة في مجالات مختلفة صناعية وكيميائية و بيولوجية وجيولوجية ومجالات علمية أخرى. فعلى سبيل المثال، عند دراسة تلوث الهواء تكون هناك ضرورة لقياس كميات الهيدروكاربونات المختلفة و اكاسيد النتروجين وغاز أحادي اوكسيد الكاربون المنبعثة من عوادم السيارات. ومن ناحية أخرى تكون المعرفة الدقيقة لمحتوى دم الإنسان من كمية الكالسيوم المتأين ضرورية لتشخيص الإصابة بمرض الغدة الدرقية المفرط. وفي مجال الأغذية التي يستهلكها الانسان، يمكن الربط بين محتوى النتروجين في أي منتج غذائي مباشرة بمحتوى الغذاء من البروتين. اما في مجال الصناعة مثلا، فإن إجراء عمليات التحليل الكمي وبشكل دوري تمكن من السيطرة على مواصفات الحديد المنتج من حيث القوة والصلابة وقابليته على مقاومة التآكل. وهناك أمثلة كثيرة أخرى لأهمية عمليات التحليل الكيميائي في كل مجال من مجالات الحياة.

تهتم الكيمياء التحليلية بتشخيص العينة المراد تحليلها (التحليل الوصفي) وكذلك بتعيين محتواها من المكونات (التحليل الكمي).

2-6 طرائق التحليل الوصفي (النوعي) Qualitative Analysis

تهدف عملية التحليل الوصفي للعينة إلى معرفة هوية مكون واحد أو أكثر من مكونات المادة أو مزيج من المواد أو المحاليل ومعرفة الأسلوب الذي ترتبط به هذه المكونات (العناصر أو مجموعة العناصر) بعضها بالبعض الأخر. تتم عملية تشخيص المادة المراد تحليلها من خلال تحويلها عادة بمساعدة مادة أخرى معروفة التركيب (تدعى الكاشف) بوساطة تفاعل كيميائي إلى مركب جديد ذو خواص معروفة ومميزة ومثال ذلك، يمكن إجراء عملية تحليل وصفي لمزيج مكون من مجموعة الايونات الموجبة الأكثر شيوعا، حيث تتضمن عملية التحليل الوصفي هذه خطوتين الاولى هي فصل الايونات بعضها عن البعض الاخر والثانية هي الكشف عن وجود كل ايون من عدمه من خلال اجراء تفاعلات كيميائية معروفة تستعمل لهذا الغرض. ولاجل انجاز عمليات التحليل الوصفي لهذه الايونات تقسم عادة إلى عدد من المجاميع تمتاز كل مجموعة منها بأن لها عاملاً مرسباً معيناً تؤدي عملية إضافته للمحلول الذي يضم مزيج الايونات إلى ترسيب مجموعة الايونات الخاصة بتلك المجموعة وبالتالي فصلها (بطريقة ترشيح الراسب الذي يحتويها) عن بقية الايونات الأخرى في المزيج وثم إجراء عمليات الكشف عنها، وتقسم الايونات الموجبة (الاكثر شيوعاً) الى خمسة مجاميع تمتاز ايونات كل مجموعة منها بان لها نفس العامل المرسب كما هو مبين في الجدول(6-1). تنجز عملية الفصل المبينة بحسب الجدول أعلاه بالإضافة النظامية للعوامل المرسبة للمجاميع (أي حسب الترتيب) ابتداء من المجموعة الأولى (I) والى

الجدول 6-1 المجاميع الخمس من الايونات الموجبة وعواملها المرسبة والصيغ الكيميائية للرواسب الناتجة.

المجموعة		العامل المرسب للمجموعة	أيونات المجموعة	صيغة الراسب
I		حامض HCl المخفف	Ag^{+}، Hg_2^{2+}، Pb^{2+}	AgCl، Hg_2Cl_2 ،$PbCl_2$
II		كبريتيد الهيدروجين بوجود HCl المخفف	Hg^{2+}، Cu^{2+}،Bi^{3+}، Cd^{2+} ،Pb^{2+}، As^{3+}، Sb^{3+} ، Sn^{2+}	HgS، CuS ،Bi_2S_3، CdS، PbS، As_2S_3، Sb_2S_3، SnS
III	A	هيدروكسيد الامونيوم مع كلوريد الامونيوم (NH_4Cl و NH_4OH)	Al^{3+}، Cr^{3+}، Fe^{3+}	$Al(OH)_3$، $Cr(OH)_3$، $Fe(OH)_3$
	B	كبريتيد الهيدروجين بوجود NH_4Cl و NH_4OH	Ni^{2+}، Zn^{2+}، Co^{2+}، Mn^{2+}	NiS، ZnS، CoS، MnS
IV		$(NH_4)_2CO_3$ بوجود NH_4Cl و NH_4OH	Ca^{2+}، Ba^{2+}، Sr^{2+}	$CaCO_3$، $BaCO_3$، $SrCO_3$
V		تبقى في المحلول النهائي بدون ترسيب	Mg^{2+}، Na^{+}، K^{+}، NH_4^{+}	

المجموعة الرابعة (IV) وهذا يعني ان يضاف محلول حامض الهيدروكلوريك المخفف إلى مزيج الايونات أولا وبعد فصل ايونات المجموعة الأولى (Ag^{+}، Hg_2^{2+} ،Pb^{2+}) من محلول المزيج، على شكل راسب لكلوريدات هذه العناصر بعملية الترشيح، يمرر غاز كبريتيد الهيدروجين على الراشح (الذي يحوي ايونات المجاميع الاخرى) لترسيب وفصل ايونات المجموعة الثانية (Hg^{2+}،Cu^{2+}،Bi^{3+}،Cd^{2+} ،Pb^{2+}،Sn^{2+}، As^{3+}، Sb^{3+}) ثم يضاف محلول لمزيج من كلوريد الامونيوم ومحلول هيدروكسيد الامونيوم إلى الراشح الناتج لترسيب وفصل ايونات المجموعة IIIA، وتستمر عملية الفصل على هذا المنوال.

بعد اتمام عملية فصل الايونات الموجبة حسب مجاميعها يتم التعامل مع الرواسب الناتجة لكل مجموعة لغرض إكمال عملية التحليل من خلال الكشف عن وجود كل ايون من عدمه في كل مجموعة. وسنكتفي هنا بفصل ايونات المجموعة (I) عن بقية المجاميع وطرائق الكشف عن كل ايون فيها وعلى الصورة المبينة في التجربة الاتية:

انتبه !

يصنف ايون الرصاص ضمن المجموعتين I و II وذلك لكون ذوبانية كلوريد الرصاص كبيرة نسبياً مما يسبب في بعض الاحيان عدم ترسبه بشكل تام عند اضافة حامض HCl المخفف.

6-2-1 تجربة عملية لفصل وتحليل ايونات المجموعة الأولى

كما سبق واشرنا اعلاه انه يتم فصل ايونات المجموعة الأولى (Ag^+ و Hg_2^{2+} و Pb^{2+}) من المحلول وذلك بترسيبها على هيئة كلوريدات ($AgCl$ و Hg_2Cl_2 و $PbCl_2$) ثم يتم الكشف عن كل ايون على وفق الأسس الاتية:

1- يذوب راسب $PbCl_2$ في الماء المغلي بينما لا يتأثر راسب $AgCl$ و Hg_2Cl_2 بذلك، فعند إضافة الماء المغلي إلى مزيج الرواسب يتم إزالة $PbCl_2$ عنها بسبب ذوبانه وفصله بعملية الترشيح ويتم الكشف عن وجود الرصاص في الراشح بإضافة محلول كاشف كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 اليه ليكون راسبا اصفر من كرومات الرصاص $PbCrO_4$ في حال وجود الرصاص وحسب المعادلة الاتية:

$$PbCl_2 + K_2CrO_4 \longrightarrow \underset{\text{راسب اصفر}}{PbCrO_4\downarrow} + 2KCl$$

2- يضاف محلول الامونيا المخفف الى الراسب المتبقي ($AgCl$ و Hg_2Cl_2) بعد فصل كلوريد الرصاص، حيث يذوب كلوريد الفضة $AgCl$ في محلول الامونيا المخفف لينتج مركب معقد ذائب هو كلوريد الفضة الامونياكي $Ag(NH_3)_2Cl$ يتم فصله بالترشيح، يمكن التأكد من وجود الفضة في الراشح الناتج من خلال اضافة محلول حامض النتريك HNO_3 المخفف ليعطي راسبا ابيض أو اضافة محلول يوديد البوتاسيوم KI ليعطي راسبا اصفر وكماياتي:

$$AgCl + 2NH_3 \longrightarrow \underset{\text{كلوريد الفضة الامونياكي}}{[Ag(NH_3)_2]Cl}$$

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HNO_3 \longrightarrow \underset{\text{راسب ابيض}}{AgCl\downarrow} + 2NH_4NO_3$$

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + KI \longrightarrow \underset{\text{راسب اصفر}}{AgI\downarrow} + KCl + 2NH_3$$

بينما يتفاعل كلوريد الزئبق (I) Hg_2Cl_2 مع محلول الامونيا المضاف ليتحول إلى مزيج غير ذائب ذي لون اسود دلالة على وجود الزئبق وحسب المعادلة الاتية:

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \longrightarrow \underset{\text{راسب ابيض}}{Hg(NH_2)Cl\downarrow} + \underset{\text{راسب اسود}}{Hg\downarrow} + NH_4Cl$$

ثم يضاف الماء الملكي (مزيج مكون من $HNO_3 + 3HCl$) إليه لتحويله الى ملح ذائب ($HgCl_2$) ثم يمكن الكشف عن وجود الزئبق بإضافة محلول كلوريد القصدير (II) ($SnCl_2$) الذي يحول المحلول إلى راسب ابيض ثم يتحول بالتدريج إلى راسب اسود حسب المعادلتين الاتيتين:

$$2HgCl_2 + SnCl_2 \longrightarrow SnCl_4 + Hg_2Cl_2 \downarrow$$

راسب ابيض

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 \longrightarrow SnCl_4 + 2Hg \downarrow$$

راسب اسود

مثال 6-1

كيف يمكن الفصل بين ايونات الفضة و الكادميوم والحديد (III)؟

الحــل :

بما أن أيون الفضة Ag^{+} يصنف ضمن المجموعة الاولى وأيون الكاديميوم Cd^{2+} يصنف ضمن المجموعة الثانية وأيون الحديد (III) Fe^{3+} يصنف ضمن المجموعة الثالثة A، لذلك يمكن الفصل بين هذه الآيونات حسب الاضافة النظامية للعوامل المرسبة لهذه المجاميع وكالاتي:

1- يضاف العامل المرسب للمجموعة الاولى (حامض HCl المخفف) فيتفاعل مع ايون الفضة فقط ويرسبه على هيئة AgCl بينما لا تترسب ايونات الكاديميوم والحديد (III) بل تبقى ذائبة في المحلول. وهكذا يمكن فصل راسب كلوريد الفضة عن بقية مكونات المحلول بعملية الترشيح.

2- يمرر غاز كبريتيد الهيدروجين على المحلول المحمض لمزيج أيوني الكاديميوم والحديد (III) فيترسب أيون الكاديميوم على هيئة كبريتيد الكاديميوم CdS ويفصل عن المحلول بالترشيح.

3- يبقى أيون الحديد (III) في المحلول لوحده بعد ترسيب أيون الفضة وأيون الكاديميوم، حيث يمكن جمعه ايضاً بترسيبه على هيئة هيدروكسيد الحديد (III) $Fe(OH)_3$ وذلك باضافة محلول هيدروكسيد الامونيوم ومحلول كلوريد الامونيوم.

تمرين 6-1

أكمل المعادلات الاتية:

$$Hg_2^{2+} + HCl \xrightarrow[\text{مخفف}]{}$$

$$Bi^{3+} + H_2S \xrightarrow[\text{مخفف}]{HCl}$$

$$Al^{3+} + NH_4OH \xrightarrow{NH_4Cl}$$

$$Mn^{2+} + H_2S \xrightarrow[NH_4Cl]{NH_4OH}$$

6-3 التحليل الكمي Quantitative Analysis

تهدف عملية التحليل الكمي إلى الحصول على معلومات تخص كمية المكون (المادة المراد تحليلها) في كمية معينة من النموذج ومثال ذلك تعيين النسبة المئوية للحديد في نموذج صخري. يتم التعبير عن ذلك بدلالة الأجزاء من المكون المراد قياسه الموجود في مائه جزء (نسبة مئوية) أو ألف جزء أو مليون جزء أو ربما بليون جزء من النموذج ويمكن التعبير عن نتيجة التحليل أيضا بدلالة كتلة أو حجم المكون المراد قياسه المتواجد في حجم معين من النموذج أو بدلالة الكسر المولي.

يمكن إنجاز عملية التحليل الكمي وذلك بإجراء عمليتي قياس الأولى تتعلق بكمية النموذج قيد الدراسة والثانية تخص كمية المكون المراد قياسه والذي يحتويه النموذج. والأمثلة على الكميات التي يتم قياسها في إثناء عملية التحليل هي الكتلة أو الحجم أوالشدة اللونية أو الامتصاصية أوكمية الكهربائية أو أي صفة كيميائية أو فيزيائية متعلقة بكمية المادة. ولكننا سنركز على القياسات التي تتضمن كمية المادة بدلالة عدد المولات وعدد المكافأت الغرامية والكتلة والحجم. وهناك خطوات أخرى تسبق عملية التحليل الكمي وتتضمن:

طريقة النمذجة ويقصد بها الحصول على النموذج بشكل صحيح، ثم اعداد النموذج للتحليل ويشمل ذلك عمليات الطحن والمجانسة والتخلص من الرطوبة. ويلي ذلك قياس كمية النموذج بدقة لمعرفة كتلته او حجمه. بعد ذلك يتم اذابة النموذج بشكل تام في مذيب مناسب للحصول على محلول يصلح لعملية التحليل الكيميائي الكمي. وفي الكثير من الاحيان يكون من الضروري اللجوء الى طرائق تحليلية يكون الغرض منها فصل المكونات (الموجودة اصلاً في النموذج) التي قد تسبب تداخلاً (المتداخلات) في عمليات التحليل المطلوبة.

هناك عدد كبير من طرائق التحليل الكيميائي الكمي التي يمكن الاعتماد عليها ويمكن تقسيمها الى قسمين رئيسيين.

6-3-1 التحليل الكيميائي الكمي
Quantitative Chemical Analysis

يتضمن هذا النوع طرائق التحليل الكلاسيكية وهي :

أ- طرائق التحليل الوزني: وتعتمد على قياس الكتل في انجاز عملية التحليل.

ب- طرائق التحليل الحجمي : وتعتمد على قياس الحجوم في انجاز عملية التحليل.

6-3-2 التحليل الآلي Instrumental Analysis

تعتمد على استعمال أجهزة متنوعة بانجاز عملية التحليل. وسوف يتم مناقشة طرائق التحليل الكيميائي الكمي (طرائق التحليل الكلاسيكية) في هذا الفصل فقط دون التطرق الى فقرة طرائق التحليل الآلي.

4-6 التحليل الوزني Gravimetric Analysis

تعتمد عملية التحليل الكمي الوزني على عزل وقياس كتلة مادة (ذات تركيب كيميائي معلوم و تكون ذات صلة كيميائية بالمكون المراد تقديره) بشكل نقي وكمي وتتم عملية العزل المقصودة من كتلة معلومة من العينة المراد تقديرها. وبشكل عام فان معظم عمليات التحاليل الوزنية تعتمد على تحويل المكون المراد تقديره في العينة الى مركب نقي ومستقر كيميائيا يمكن أن يحول إلى هيئة أو صيغة قابلة للوزن بشكل دقيق. وبعد انجاز عملية الوزن يمكن حساب كتلة المكون بسهولة من معرفة الصيغة الكيميائية للمادة.

يمكن إنجاز خطوة عزل المادة (التي تحتوي المكون المراد تقديره) في عملية التحليل الوزني بعدد من الطرائق أهمها :

1- طرائق التطاير.

2- طريقة الترسيب.

3- طرائق الترسيب الكهربائي.

4- طرائق فيزيائية أخرى.

وسوف يتم تناول طرائق التطاير وطرائق الترسيب في هذا الفصل فقط لاهميتها في عمليات التحليل الوزني.

1-4-6 طرائق التطاير Volatilization Methods

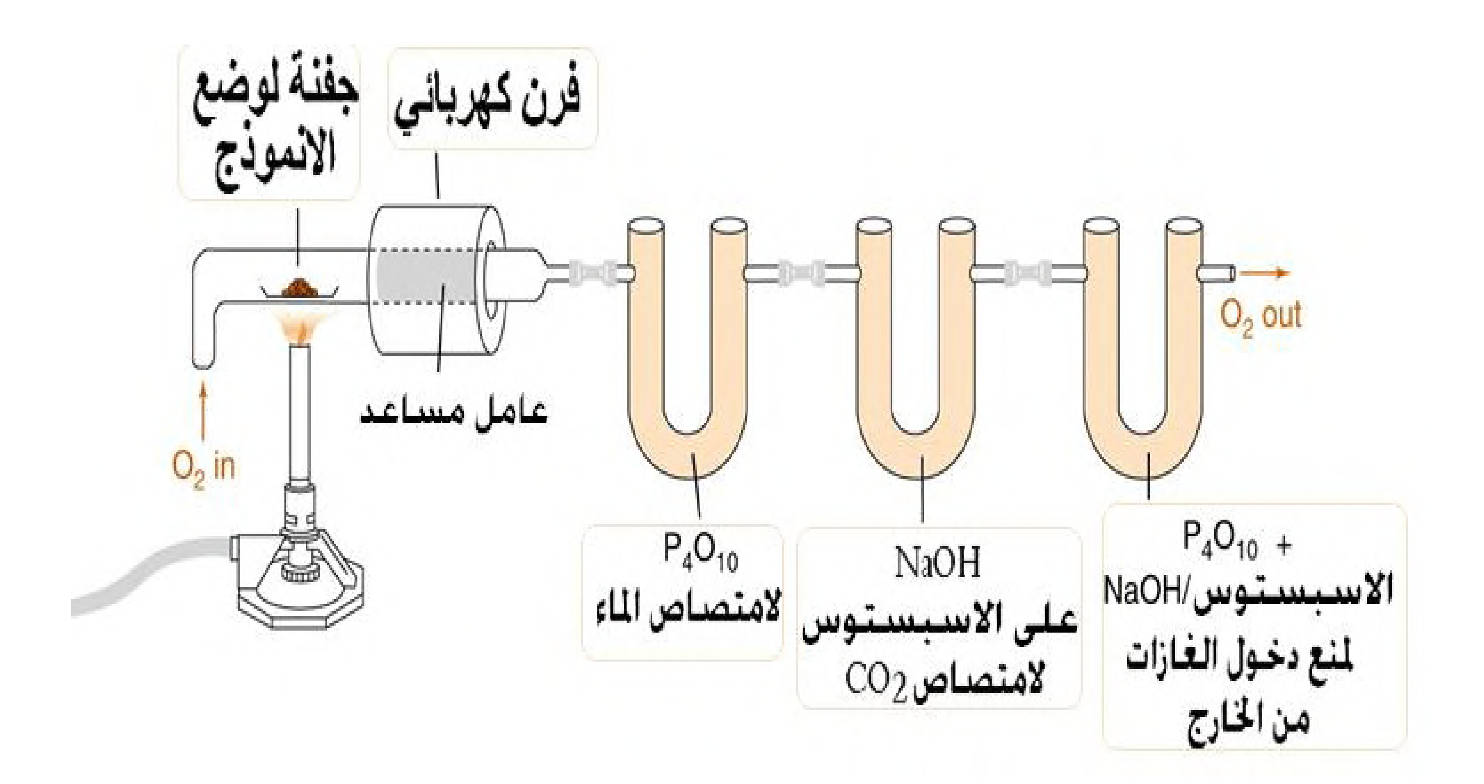
تعتمد هذه الطرائق بشكل أساسي على إزاحة المكون المتطاير (الذي يتحول الى حالة غازية أو بخارية) الموجودة في العينة و يمكن عمل ذلك بعدة وسائل :

أ- بوساطة عملية الحرق البسيطة (التسخين الى درجات حرارية عالية) التي تجرى مع الهواء، الشكل (6-1).

ب- معاملة العينة مع كواشف كيميائية تحول جميع أجزاء العينة إلى حالة متطايرة مع ترك المكون المراد تحليله بحالة غير متطايرة. وبعد ذلك يمكن أن تمتص المادة المتطايرة في وسط مناسب ويتم ايجاد كتلتها وتدعى هذه الطريقة «بطريقة التطاير المباشرة»، أو تحسب كتلة الجزء المتطاير من العينة من النقص الحاصل في كتلتها قبل وبعد عملية التطاير وتدعى هذه الطريقة «بطريقة التطاير غير المباشرة». فعلى سبيل المثال، يمكن تعيين النسبة المئوية لماء التبلور في ملح كلوريد الباريوم المائي ($BaCl_2.2H_2O$) وذلك إما بطريقة التطاير المباشرة وذلك بتسخين كتلة معلومة من العينة:

$$BaCl_2.2H_2O \xrightarrow{\text{تسخين}} BaCl_2 + 2H_2O\uparrow$$

(الجزء المتطاير)



الشكل 6-1
حرق العينة بوساطة الهواء باستخدام فرن كهربائي ذي درجات حرارة عالية.

حيث يتم امتصاص بخار الماء المتطاير في وسط مناسب ثم إيجاد كتلته بعد ذلك. أو بطريقة التطايرغير مباشر وذلك بإجراء عملية التسخين في جو مفتوح حيث يسمح لبخار الماء المتطاير بان يتطاير في الهواء ومن ثم يتم وزن الجزء غير المتطاير ($BaCl_2$) وإيجاد كتلة الماء من الفرق الحاصل في كتلة العينة قبل عملية التطاير وبعدها.

و كمثال آخر يمكن تحليل محتوى ثنائي أوكسيد الكربون في عينة من كاربونات الكالسيوم $CaCO_3$ وزنيا وذلك بمفاعلة العينة مع حامض الهيدروكلوريك.

$$CaCO_3 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + \underset{\text{(الجزء المتطاير)}}{CO_2\uparrow} + H_2O$$

وبعد ذلك يتم امتصاص غاز CO_2 المتطاير بوسطٍ مناسب (مثل قطعة من الاسبستوس المشبعة بـمحلول هيدروكسيد الصوديوم) بعد إمرار الغاز المتحررعلى مادة مجففة (ساحبة للرطوبة) لإزالة الرطوبة ثم إيجاد كتلة CO_2 من الزيادة الحاصلة في كتلة الوسط الماص.

مثال 6-2

تم تحليل عينة كتلتها 1.451 g من ملح كلوريد الباريوم المائي النقي ($BaCl_2.2H_2O$) لمعرفة النسبة المئوية لماء التبلور فيها وذلك باتباع طريقة التطاير غير المباشرة. تم تسخين العينة لمدة كافية عند درجة حرارة 125 °C، وبعد التبريد في محيط جاف، وجد أن كتلة الجزء غير المتطاير كانت تساوي 1.236 g. احسب النسبة المئوية لماء التبلور في العينة.

الحـــل :

النسبة المئوية لماء التبلور = (كتلة ماء التبلور / كتلة العينة) × 100%

لحساب النسبة المئوية لماء التبلور، يجب معرفة كتلة ماء التبلور الذي فقد في أثناء عملية التطاير وحسب المعادلة التالية:

$$BaCl_2.2H_2O \xrightarrow{\text{تسخين}} BaCl_2 + 2H_2O$$

(العينة قبل التسخين) (العينة بعد التسخين) (الجزء المتطاير)

كتلة ماء التبلور = كتلة العينة قبل التسخين − كتلة العينة بعد التسخين

$$m_{H_2O}(g) = m_{BaCl_2.2H_2O} - m_{BaCl_2}$$

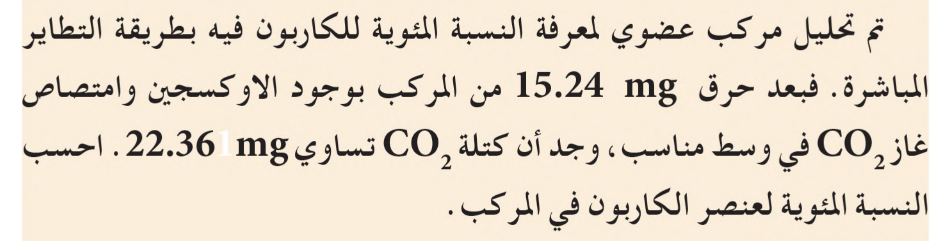
$$m_{H_2O}(g) = 1.451\,(g) - 1.236\,(g) = 0.215\ g$$

النسبة المئوية لماء التبلور تساوي :

$$\%\,H_2O = \frac{m_{H_2O}(g)}{m_{BaCl_2.2H_2O}(g)} \times 100\%$$

$$= \frac{0.215\,(\cancel{g})}{1.451\,(\cancel{g})} \times 100\% = 14.81\%$$





مثال 6-3

تم تحليل مركب عضوي لمعرفة النسبة المئوية للكاربون فيه بطريقة التطاير المباشرة. فبعد حرق 15.24 mg من المركب بوجود الاوكسجين وامتصاص غاز CO_2 في وسط مناسب، وجد أن كتلة CO_2 تساوي 22.36 mg. احسب النسبة المئوية لعنصر الكاربون في المركب.

الحـل:

$$\text{النسبة المئوية للكاربون} = \frac{\text{كتلة الكاربون}}{\text{كتلة العينة}} \times 100\,\%$$

يمكن حساب كتلة الكاربون من كتلة غاز CO_2 الناتج لان مصدر هذا الغاز هو احتراق عنصر الكاربون الموجود في المركب كما في المعادلة الاتية :

$$C \xrightarrow{\text{حرق بوجود الاوكسجين}} CO_2\uparrow$$

ومن المعادلة يظهر أن حرق مول واحد من C ينتج مولاً واحداً من CO_2 إذن :

$$m_C = m_{CO_2}\,(mg) \times \frac{M_C\,(g/mol)}{M_{CO_2}\,(g/mol)}$$

$$m_C = 22.36\,(mg) \times \frac{12\,(g/mol)}{44\,(g/mol)} = 6.1\ mg$$

$$\%\,C = \frac{m_C}{m_{\text{المركب}}} \times 100\,\% = \frac{6.1\,(mg)}{15.24\,(mg)} \times 100\,\% = 40\%$$

تمرين 6-2

تم تحليل سبيكة النيكروم (سبيكة مكونة من عنصرين اساسيين هما النيكل والكروم اضافة الى كمية قليلة جداً من الكاربون) وزنياً بطريقة التطاير وذلك بحرق 1.4 g منها بوجود الاوكسجين. وقد وجد ان كتلة غاز ثنائي اوكسيد الكاربون المتحرر الذي تم جمعه بعد انتهاء عملية الحرق كانت تساوي 2.2 mg. احسب النسبة المئوية لعنصر الكاربون في السبيكة.

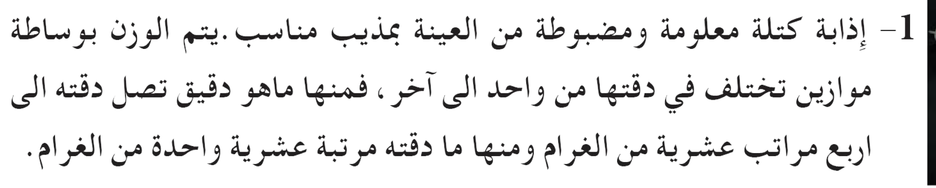
ج: 0.043 %

6-5 طريقة الترسيب Precipitation Methods



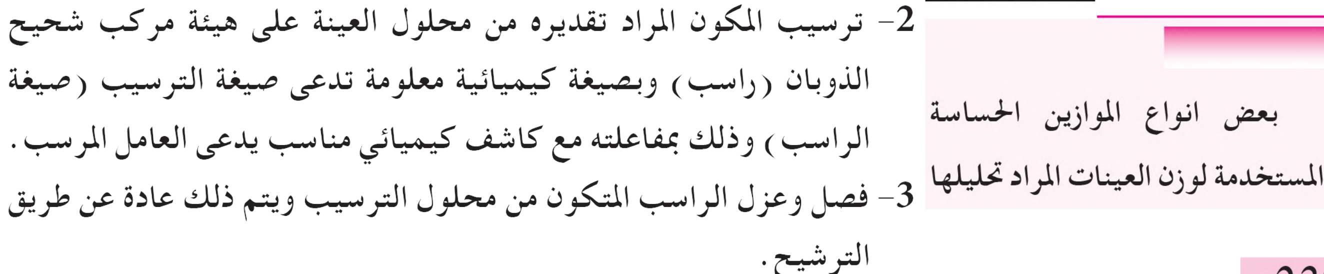


بعض انواع الموازين الحساسة المستخدمة لوزن العينات المراد تحليلها



تتضمن طرائق التحليل الوزني المعتمدة على تفاعلات الترسيب عدداً من الخطوات التي يجب أن تنجز بشكل كمي (أي أن لا تكون هناك خسارة أو زيادة ملحوظة في كمية المكون المراد تقديره فيها) وهي على النحو الاتي :

1- إذابة كتلة معلومة ومضبوطة من العينة بمذيب مناسب. يتم الوزن بوساطة موازين تختلف في دقتها من واحد الى آخر، فمنها ماهو دقيق تصل دقته الى اربع مراتب عشرية من الغرام ومنها ما دقته مرتبة عشرية واحدة من الغرام.



2- ترسيب المكون المراد تقديره من محلول العينة على هيئة مركب شحيح الذوبان (راسب) وبصيغة كيميائية معلومة تدعى صيغة الترسيب (صيغة الراسب) وذلك بمفاعلته مع كاشف كيميائي مناسب يدعى العامل المرسب.

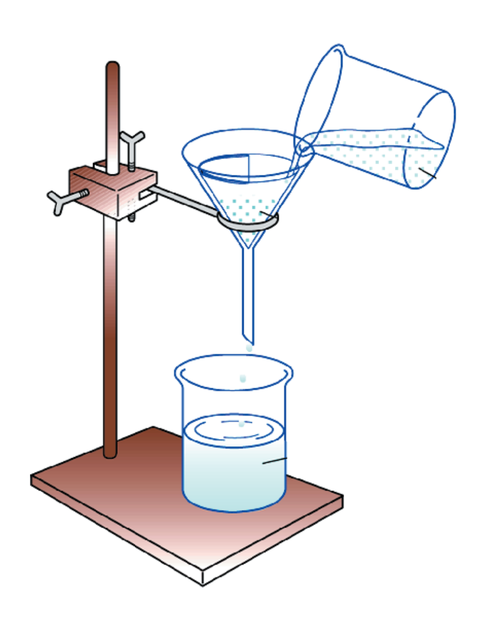
3- فصل وعزل الراسب المتكون من محلول الترسيب ويتم ذلك عادة عن طريق الترشيح.

4- غسل الراسب: بعد فصل الراسب المتكون عن محلول الترسيب (عادة بعملية الترشيح) والموجود على ورقة الترشيح، يغسل الراسب باضافة محلول غسيل ملائم على الراسب، للتخلص من كمية من الملوثات العالقة على سطحه وهنالك عدد من الشروط الواجب توفرها في محاليل الغسيل المستعملة وهي: (أ) أن لا تؤثر على ذوبانية الراسب بل تساعد على ذوبان الملوثات فقط، (ب) أن لا تكون مركبات متطايرة مع الراسب، (ج) أن يكون المحلول المستعمل لغسل الراسب سهل التطاير للتخلص منه لاحقا.



اضافة العامل المرسب الى محلول العينة وتكون الراسب

5- تجفيف الراسب: تعني هذه الخطوة تحويل صيغة الترسيب (الصيغة الكيميائية للراسب المتكون) إلى صيغة وزنية ملائمة وذلك إما بعملية التجفيف (عند درجات حرارة معتدلة قد تتجاوز $100°C$) أو بعملية الحرق (عند درجات حرارة عالية قد تصل $1000°C$) حيث تؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى التخلص من الرطوبة الموجودة في الراسب. كما هو في الأمثلة الاتية:



فصل الراسب بعملية الترشيح ثم غسله بمحلول مناسب

$$\underset{\text{(صيغة الراسب)}}{CaC_2O_4.H_2O} \xrightarrow{\text{تجفيف عند درجة } 130°C} \underset{\text{(صيغة وزنية)}}{CaC_2O_4} + H_2O\uparrow$$

$$\underset{\text{(صيغة الراسب)}}{Al_2O_3.\ xH_2O} \xrightarrow{\text{تجفيف عند درجة } 130°C} \underset{\text{(صيغة وزنية)}}{Al_2O_3} + x\,H_2O\uparrow$$

أما عملية الحرق فتؤدي إضافة إلى التخلص من الماء الموجود في الراسب إلى تفكك الراسب (تفاعلات حرارية) كما هو مبين في المثال الاتي:

$$CaC_2O_4.H_2O \xrightarrow[130-225°C]{\text{تجفيف عند درجة}} CaC_2O_4 + H_2O \xrightarrow[400-490°C]{\text{حرق عند درجة}}$$

$$CaCO_3 + CO\uparrow \xrightarrow{\text{حرق عند درجة } 840°C} CaO + CO_2\uparrow$$

6- يتم وزن الراسب (وهو على هيئة صيغة وزنية) لايجاد كتلته بشكل دقيق.

ومن أهم العوامل التي تؤدي إلى نجاح عملية التحليل الوزني والحصول على نتائج دقيقة بهذه الطريقة هي:

1- يجب أن يكون الراسب المتكون غير ذائب بدرجة كافية (قابلية ذوبانه قليلة جداً) لأجل عدم حصول خسارة ملحوظة للمكون المراد تقديره عند جمعه بعملية الترشيح.

2- يجب أن يتمتع الراسب بصفات فيزيائية مناسبة تمكن من فصله عن محلول الترسيب بشكل كمي ومن ثم غسله للتخلص من الملوثات الذائبة، وهذا يتطلب أن تكون دقائق الراسب ذات حجم مناسب (ان يكون الراسب بلورياً ذا حجم دقائق كبيرة نسبيا) حيث تكون اقل عرضة للتلوث ولا تمرمن خلال وسط الترشيح وان لا يتأثر حجم هذه الدقائق بعملية غسل الراسب.

3- يجب أن تكون هنالك إمكانية لتحويل الراسب إلى مادة نقية (غير ملوثة) وذات صيغة كيميائية معلومة وثابتة ويمكن الوصول إلى ذلك عادةً عن طريق التجفيف أو الحرق أو عن طريق معاملة الراسب بكواشف كيميائية مناسبة.



فرن التجفيف يستعمل لتجفيف الراسب عند درجات حرارية عالية قد تصل 100°C

1-5-6 قابلية فصل الراسب المتكون بالترشيح ونقاوته

تعتمد عملية فصل الراسب عن محلول الترسيب والسهولة التي تجري بها هذه العملية بشكل أساسي على حجم دقائق الراسب المتكون فالراسب ذو دقائق كبيرة الحجم نسبيا يمكن أن يفصل بشكل تام وبسرعة وسهولة، بينما تكون هناك حاجة إلى استخدام أوساط ترشيح ذات مسامات صغيرة لفصل الراسب ذي دقائق صغيرة الحجم ما يؤدي إلى صعوبة وبطء في عملية الفصل. ومن ناحية أخرى، فان العلاقة بين حجم دقائق الراسب ونقاوته ليست واضحة بشكل تام ولكن يمكن القول، بشكل عام، أن دقائق الراسب ذات الحجم الكبير تكون اقل عرضة للتلوث من محيط الترسيب.



فرن الحرق يستعمل لحرق الراسب عند درجات حرارية عالية قد تتجاوز 1000°C

2-5-6 العوامل المؤثرة على حجم دقائق الراسب

هناك عدد من العوامل التي تؤثر على حجم دقائق الراسب المتكون في أثناء عملية الترسيب بعضها يخص نوع الراسب (صفات الراسب) وبعضها الأخر يخص الظروف التي تجري بها عملية الترسيب وبالتالي يمكن الحصول أما على راسب بشكل عالق غروي (يتراوح قطر دقائق الراسب المتكون فيها بين $10^{-4} - 10^{-6}$ mm) حيث تبقى هذه الدقائق عالقة بالمحلول ولا يمكن فصلها عنه بالترشيح، أو الحصول على راسب بلوري ذو دقائق كبيرة نسبيا تنفصل عن محلول الترسيب ويمكن ترشيحها بسهولة. إن الغاية من إجراء عملية الترسيب هو الحصول على راسب متبلور وهي حالة مرغوبة للراسب، ومن أهم الشروط المؤثرة في ذلك هي:

1- طبيعة الراسب وتركيبه الكيميائي: حيث أن بعض المواد شحيحة الذوبان مثل $BaSO_4$ تميل إلى تكوين راسب بلوري عند مقارنتها مع مواد أخرى مثل $AgCl$ وتحت نفس الظروف التي تجري بها عملية الترسيب.

2- ذوبانية الراسب: فالرواسب ذات الذوبانية العالية نسبيا في محيط الترسيب (كثير الذوبان نسبياً) تميل إلى تكوين رواسب بلورية والعكس صحيح.

3- درجة الحرارة : إن إجراء عملية الترسيب عند درجات حرارة عالية يؤدي إلى تكوين راسب متبلور وذلك لأنه بشكل عام يؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى زيادة ذوبانية معظم الرواسب في أثناء عملية الترسيب ويعني ذلك بطء الترسيب وإتاحة الوقت اللازم لبناء بلورات.

4- تركيز المواد التي تشترك في عملية الترسيب : يفضل إجراء عملية الترسيب من محاليل مخففة (للمكون المراد تقديره وللعامل المرسب) مع إضافة محلول العامل المرسب ببطء وتحريك مستمر لمحلول الترسيب. إن هذه الظروف جميعها تتيح الوقت الكافي لبناء بلورات الراسب والحصول على راسب متبلور.

3-5-6 التركيب الكيميائي للراسب والحسابات في التحليل الكمي الوزني

تكون الخطوة النهائية في عملية التحليل الوزني، بعد خطوة التجفيف أو الحرق، هي عملية وزن الراسب بشكل دقيق حيث لاتكون الكتلة النهائية عادة للمكون المراد تقديره بل في أغلب الأحيان لمادة أخرى تحوي في تركيبها الكيميائي هذا المكون. فعلى سبيل المثال، في عملية تحليل وزني لتقدير الباريوم (المكون المراد تقديره) في عينة، يتم ترسيب الباريوم على هيئة كبريتات الباريوم $BaSO_4$. وبعد إتمام عملية الترسيب وفصل وغسل وتجفيف الراسب يتم وزنه على هيئة $BaSO_4$ (صيغة وزنية):

$$\underset{\text{العامل المرسب}}{Ba^{2+} + SO_4^{2-}} \rightleftharpoons \underset{\text{صيغة الترسيب}}{BaSO_4} \xrightarrow{\text{فصل وتجفيف}} \underset{\text{صيغة وزنية}}{BaSO_4}$$

ومثال آخر لتقدير الكالسيوم في عينة على هيئة أوكسيد الكالسيوم:

$$\underset{\text{العامل المرسب}}{Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}} \rightleftharpoons \underset{\text{صيغة الترسيب}}{CaC_2O_4} \xrightarrow{\text{فصل وحرق}} \underset{\text{صيغة وزنية}}{CaO} + CO\uparrow + CO_2\uparrow$$

ولذلك يكون من الضروري في نهاية كل عملية تحليل وزنية إجراء حسابات لمعرفة كمية المادة المراد تقديرها بعد معرفة الكتلة المضبوطة للصيغة الوزنية باستعمال ميزان حساس يستعمل لهذا الغرض. و تعتمد الحسابات هنا على قوانين النسبة والتناسب المعتمدة أساسا على المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل (أو مجموعة التفاعلات) وكما يأتي:

$$\frac{\text{الكتلة المولية (ذرية او جزيئية) للمكون المراد تقديره}}{\text{الكتلة المولية للصيغة الوزنية}} = \frac{\text{كتلة المكون المراد تقديره}}{\text{كتلة الصيغة الوزنية (كتلة الراسب)}}$$

وتدعى النسبة بين الكتلة المولية للمكون المراد تقديره إلى الكتلة المولية للصيغة الوزنية (الراسب) بالمعامل الوزني G_f (G من **gravimetric** وتعني وزني و **f** من **factor** وتعني معامل) (للمكون في الصيغة الوزنية) على شرط أن تحتوي كلتا الصيغتين على نفس العدد من ذرات العنصر (أو جزيئات المكون) المراد تقديره، ويمكن التعبير عن المعامل الوزني بشكل عام بالعلاقة الاتية:

$$G_f = \frac{a}{b} \times \frac{M_{\text{المكون المراد تقديره}}\ (g/mol)}{M_{\text{الصيغة الوزنية}}\ (g/mol)}$$

حيث ان **a** و **b** تمثلان اصغر الاعداد التي لها قيم مناسبة لجعل الصيغتين الكيميائيتين في البسط والمقام تحويان على نفس العدد من المكون المراد تقديره. وفيما يلي بعض الأمثلة على كيفية حساب المعامل الوزني:

مثال 6–4

احسب المعامل الوزني للكلور (مكون يراد تقديره) $(M = 35.5\ g/mole)$ في راسب كلوريد الفضة $AgCl$ (صيغة وزنية) $(M = 143.5\ g/mole)$.

الحـل:

في هذا المثال يعدُّ الكلور هو المكون المراد تقديره و يعدُّ $AgCl$ هو الصيغة الوزنية:

$$G_f = \frac{a}{b} \times \frac{M_{Cl}\ (g/mol)}{M_{AgCl}\ (g/mol)}$$

وبما ان كلتا الصيغتين في البسط والمقام تحويان على نفس العدد من ذرات الكلور، لذلك تكون قيم **a** و **b** متساوية وتساوي الواحد الصحيح، لذلك فان المعامل الوزني للكلور في كلوريد الفضة G_f يحسب كالاتي:

$$G_f = \frac{35.5\ (g/mol)}{143.5\ (g/mol)} = 0.25$$

ويلاحظ من النتيجة ان المعامل الوزني هي قيمة عددية ليس لها وحدات.

تمرين 6–3

أكمل الجدول الاتي:

المكون المراد تقديره	الصيغة الوزنية	المعامل الوزني G_f
I	AgI	
Ni	$Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$	
Fe_3O_4	Fe_2O_3	
MgI_2	AgI	
$NH_4Al(SO_4)_2$	Al_2O_3	

ج: 0.54 ; 0.203 ; 0.967
0.592 ; 4.647

تمرين 6–4

احسب المعامل الوزني للحديد $(M = 56\ g/mole)$ في Fe_2O_3 $(M = 160\ g/mole)$.

ج: 0.7

ويستفاد من قيمة المعامل الوزني بعد حسابه بشكل صحيح في ايجاد كتلة المكون المراد تقديره بدلالة كتلة الراسب الذي تم الحصول عليه عمليا وذلك بضرب قيمته في كتلة الراسب (الصيغة الوزنية) كما هو مبين في العلاقة الاتية:

$$m_{\text{المكون المراد تقديره}}(g) = G_f \times m_{\text{الصيغة الوزنية}}(g) \qquad (1)$$

أو يستفاد منه لحساب النسبة المئوية للمكون المراد تقديره في العينة باستعمال العلاقة الاتية:

$$\text{المكون المراد تقديره } \% = \frac{m_{\text{المكون المراد تقديره}}(g)}{m_{\text{العينة}}(g)} \times 100\,\% \qquad (2)$$

وبتعويض $m_{\text{المكون المراد تقديره}}$ من المعادلة (1) في المعادلة (2) نحصل على :

$$\text{المكون المراد تقديره } \% = \frac{G_f \times m_{\text{الصيغة الوزنية}}(g)}{m_{\text{العينة}}(g)} \times 100\,\%$$

مثال 6-5

تم ترسيب 3.164g من اوكزالات الكالسيوم، ثم تم احراقها بشكل تام، ما كتلة اوكسيد الكالسيوم الناتجة عن عملية احتراقها.

الحــل:

تكتب المعادلة الكيميائية الموزونة التي تمثل عملية الحرق

$$CaC_2O_4(\text{صلب}) \xrightarrow{\text{حرق}} CaO\ (\text{صلب}) + CO_2\uparrow + CO\uparrow$$

ثم يحسب المعامل الوزني لاوكسيد الكالسيوم CaO $(M = 56\ g/mole)$ في أوكزالات الكالسيوم CaC_2O_4 $(M = 128\ g/mole)$. ويتم تحديد قيمة $a = 1$ و قيمة $b = 1$ (لان عدد ذرات الكالسيوم متساوية في الصيغتين).

$$G_f = \frac{a}{b} \times \frac{M_{CaO}\ (g/mol)}{M_{CaC_2O_4}\ (g/mol)} = \frac{56\ (\cancel{g/mol})}{128\ (\cancel{g/mol})} = 0.4375$$

وللحصول على كتلة CaO تضرب قيمة المعامل الوزني المحسوب في كتلة CaC_2O_4 و بحسب العلاقة الاتية:

$$m_{CaO}(g) = G_f \times m_{CaC_2O_4}(g)$$

ونجد كتلة اوكسيد الكالسيوم الناتجة كالاتي:

$$m_{CaO}(g) = 0.4375 \times 3.164\ (g) = 1.384\ g$$

تمرين 6-5

تمت معاملة 120 mg من مركب عضوي مع حامض النتريك، ثم اضيف الى محلول النموذج الناتج كمية من نترات الفضة لترسيب محتوى المركب من الكلور كميا على هيئة كلوريد الفضة. احسب النسبة المئوية للكلور Cl $(M = 35.5\ g/mole)$ في المركب اذا علمت ان كتلة كلوريد الفضة المترسبة بلغت 153 mg.

ج: 31.5 %

تمرين 6-6

تم ترسيب محتوى الألمنيوم، الموجود في عينة كتلتها 0.764 g، بعد إذابتها، على هيئة $Al_2O_3 . xH_2O$ باستعمال زيادة من محلول الامونيا المائي NH_4OH. وبعد فصل الراسب المتكون وغسله، ثم تجفيفه ليتحول إلى Al_2O_3.

1. عين صيغة الترسيب والصيغة الوزنية في عملية التحليل هذه.
2. هل يمكن استعمال صيغة الترسيب كصيغة وزنية؟
3. احســـب النســـبة المئوية لـ Al_2O_3 $(M = 102\ g/mole)$ في العينة إذا علمت أن الكتلة النهائية للصيغة الوزنية التي تم الحصول عليها كان مساوياً لـ 0.127 g. ج: 16.62 %
4. احســب النســـبة المئوية للالمنيوم $(M = 27\ g/mole)$ في العينة.

ج: 8.8 %

6-6 التحليل الحجمي Volumetric Analysis

يعدُّ التحليل الحجمي من طرائق التحليل الكيميائي الكمي التي تعتمد بالأساس على قياس الحجم الذي يستهلك من محلول لكاشف كيميائي (ذي تركيز معلوم بدقة) عند تفاعله كميا مع محلول المكون المراد تقديره (محلول ذو تركيز مجهول). يدعى المحلول ذو التركيز المعلوم بدقة بالمحلول القياسي وهو لذلك يعرف على انه ذلك المحلول الذي يحوي حجماً معيناً منه على كمية محددة ومعلومة من الكاشف (عدد غرامات مكافئة أو عدد مولات و عدد غرامات ....الخ). وبعد إكمال عملية التحليل الحجمي، يمكن حساب كمية المكون المراد تقديره من معرفة حجم المحلول القياسي المستهلك في التفاعل وحسب قوانين التكافؤ الكيميائي.

يمكن الحصول على محاليل قياسية إما عن طريق التحضير المباشر للمحلول وذلك بإذابة كتلة معلومة من مادة قياسية في حجم معلوم من المذيب (عادة ما يستعمل الماء المقطر كمذيب) ويدعى المحلول الذي نحصل عليه بهذه الطريقة بالمحلول القياسي الأولي. ومن ناحية اخرى، فغالبا ما يتم الحصول على محاليل قياسية بعملية المعايرة وهي تلك العملية التي يتم بواسطتها تعيين تركيز المحلول بشكل مضبوط عن طريق القياس الدقيق للحجم المستهلك منه والذي يتفاعل كميا مع كمية معلومة من مادة قياسية، ويدعى المحلول القياسي عند ذاك بالمحلول القياسي الثانوي.

ومن المعلوم أن ليست جميع المواد الكيميائية المستعملة لتحضير المحاليل هي مواد قياسية، فللمواد القياسية شروط معينة هي:

1. يجب أن تكون ذات نقاوة عالية.
2. يجب أن لا تتفاعل أو تمتص مكونات الهواء الجوي (الرطوبة أو الاوكسجين أو ثنائي اوكسيد الكاربون) ولا تتأثر بالضوء.
3. يفضل أن يكون لها كتلة مكافئة عالية لتقليل الخطأ الذي قد ينتج في أثناء عملية الوزن اللازمة لتحضير المحلول.
4. يجب أن تكون قابلة للذوبان في المذيب المستعمل في عملية التحليل (غالبا ما يكون الماء المقطر).
5. يفضل أن لا تكون سامة.
6. يفضل أن تكون رخيصة الثمن ومتوفرة.

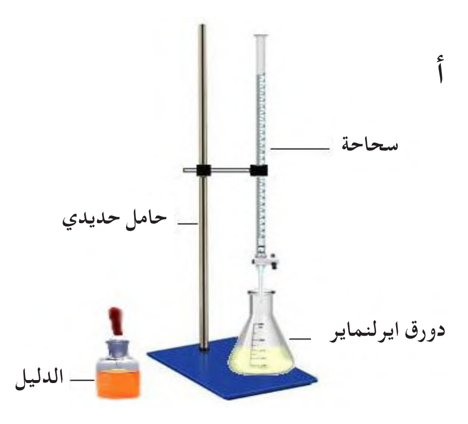
1-6-2 عملية التسحيح Titration

تنجز - غالباً- عملية التحليل الحجمي في المختبر عن طريق قياس حجم احد المحاليل (القياسي مثلا) اللازم ليتفاعل كميا مع حجم معين من المحلول المجهول، ومن ثم يحسب تركيز المحلول المجهول بدقة. تجرى هذه العملية بالإضافة التدريجية للمحلول القياسي من حاوية على شكل انبوبة زجاجية مدرجة، مصممة لهذا الغرض، تدعى السحاحة (**Burete**) إلى المحلول المجهول الموجود في دورق مخروطي يسمى بدورق ايرلنماير [الشكل (6-2)]. وتدعى عملية الإضافة

هذه والتي تستمر لحين اكتمال التفاعل بين الكاشف الكيميائي المضاف والمكون المراد تقديره بعملية التسحيح، اما النقطة التي يكتمل فيها التفاعل في عملية التسحيح فتدعى من الناحية النظرية بنقطة التكافؤ (**Equivelent point**). تحدد هذه النقطة عمليا من خلال حدوث تغير ما في إحدى صفات المحلول (كتغير لون المحلول أو تكون راسباً) يمكن تمييزه بسهولة بالعين المجردة، ولهذا الغرض عادة ما تضاف كواشف كيميائية تساعد في ذلك تدعى الدلائل (**Indicators**) وهي مواد كيميائية لاتشترك عادة في تفاعل التسحيح بل يتغير لونها أو إحدى صفاتها الفيزيائية بشكل واضح عند نقطة التكافؤ النظرية أو بالقرب منها، ولهذا السبب تدعى النقطة التي يحدث عندها هذا التغير و إيقاف عملية التسحيح (الإضافة من السحاحة) بنقطة نهاية التفاعل (**End point**) والتي يفترض من الناحية النظرية ان تنطبق مع نقطة التكافؤ النظرية، ولكن قد يحصل اختلاف بسيط بين النقطتين (النظرية والعملية) حيث يمثل ذلك خطأ التسحيح.

وفي الكثير من الأحيان يستعاض عن مصطلح التحليل الحجمي بمصطلح آخر هو التحليل التسحيحي لكون إن عملية التسحيح هي العملية الأكثر شيوعا و استعمالا، لكن يبقى مصطلح التحليل الحجمي أكثر شمولا يتضمن إضافة الى التحليل باستعمال عمليات التسحيح، عمليات التحليل الكمي التي تتضمن تحليل الغازات أيضا.

أ



ب



الشكل 6-2

أ- الأدوات المستعملة في عملية التسحيح.

ب- تغير لون دليل الفينولفثالين من عديم اللون الى الوردي عند $pH \approx 10$.

يشترط في التفاعلات الكيميائية بين الكواشف القياسية و المكونات المراد تقديرها في عمليات التحليل الحجمي بطريقة التسحيح ان تخضع لشروط معينة هي:

1. يجب أن يكون التفاعل بسيطاً ويمكن التعبير عنه بمعادلة كيميائية موزونة تمثل تفاعل المكون المراد تقديره كميا مع الكاشف القياسي.
2. أن يتجه التفاعل باتجاه واحد(تفاعل غير انعكاسي).
3. يجب أن يحدث التفاعل من الناحية العملية بشكل أني (تفاعل سريع جدا)، وفي بعض الأحيان يمكن إضافة عامل مساعد لزيادة سرعة التفاعل.
4. يجب أن تتوفر وسيلة لتعيين نقطة نهاية التفاعل من الناحية العملية، وذلك عن طريق حصول تغير ملحوظ في إحدى صفات المحلول، عند نقطة التكافؤ أو بالقرب منها، يؤدي إلى تحديد نقطة انتهاء التفاعل.

وعلى هذا الاساس، يمكن تقسيم التفاعلات الكيميائية التي يمكن استعمالها بنجاح في عمليات التسحيح، لانطباق الشروط السابقة عليها، إلى أربعة أقسام هي:

1. تفاعلات الحوامض والقواعد (تفاعلات التعادل): يتضمن هذا النوع تسحيح محلول لقاعدة قوية (أو المحاليل الناتجة من التحلل المائي لأملاح الحوامض الضعيفة) مقابل محلول قياسي لحامض قوي أو بالعكس أي تسحيح محلول لحامض قوي (أو المحاليل الناتجة من التحلل المائي لأملاح القواعد الضعيفة) مقابل محلول قياسي لقاعدة قوية، حيث يتحد ايون الهيدروجين مع ايون الهيدروكسيد لتكوين الماء.

انتبه !

تعرفت سابقاً على معنى مصطلح التحلل المائي للاملاح المشتقة من الحوامض والقواعـــــــــد الضعيفة. وكذلك على معنى عمليتي التأكسد والاختزال والاستفادة من تفاعلاتها في عملية التحليل الكيميائي.

2. تفاعلات التأكسد و الاختزال: يتضمن هذا النوع جميع التفاعلات التي يحدث فيها تغير للأعداد التاكسدية للمواد المشتركة فيها (تتضمن انتقال الكترونات)، ويكون فيها المحلول القياسي إما عاملاً مؤكسداً أو عاملا مختزلاً.

3. تفاعلات الترسيب: يتضمن هذا النوع اتحاد الايونات (عدا H^+ و OH^-) لتكوين رواسب بسيطة كما هو في تفاعل ايون الفضة مع ايون الكلوريد.

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl\downarrow$$

راسب

4. تفاعلات تكوين معقد: يتضمن هـــذا النوع اتحاد أيونات (عدا H^+ و OH^-) لتكوين مركبات معقدة (يتضمن الاتحاد تكوين آصرة تناسقية) ذائبة في المحلول ولكنها قليلة التفكك مثل التفاعل الاتي:

$$2\,CN^- + Ag^+ \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$$

مركب معقد ذائب

2-6-6 طرائق التعبير عن تراكيز المحاليل المستعملة في عمليات التسحيح

يعرف المحلول القياسي، كما عرفنا سابقاً، على انه ذلك المحلول الذي يحوي حجم محدد منه على كتلة معلومة من الكاشف المذاب فيه. وهناك طرائق كثيرة للتعبير عن تركيز المحلول، ومن اهم تلك الطرائق الشائعة الاستعمال في التحليل الحجمي هي:

التركيز المولاري (M)

المحلول ذو تركيز واحد مولاري هو ذلك المحلول الذي يحوي على مول واحد من المذاب في لتر واحد من المحلول، اي ان:

$$M\,(mol/L) = \frac{n(mol)}{V(L)} = \frac{n\,(mmol)}{V(mL)} = \frac{\frac{m\,(g)}{M\,(g/mol)}}{V(L)}$$

حيث ان **n** عدد المولات و **M** الكتلة المولية للمذاب و **V** حجم المحلول والتي تم ذكرها سابقاً.

التركيز العياري (النورمالي) (N)

تعرفت عزيزي الطالب على طرائق مختلفة للتعبير عن تركيز مادة مذابة في محلول، وستتعرف هنا على طريقة جديدة للتعبير عن التركيز تدعى التركيز العياري (النورمالي) وهناك تعابير اخرى مختلفة ستتعرف عليها لاحقاً.

المحلول ذو تركيز واحد عياري هو ذلك المحلول الذي يحوي على مكافئ غرامي واحد من المذاب في لتر واحد من المحلول، اي ان:

$$N(eq/L) = \frac{Eq\,(eq)}{V(L)} = \frac{Eq\,(m\,eq)}{V(mL)} = \frac{\frac{m\,(g)}{EM\,(g/eq)}}{V(L)}$$



لاحظ هنا انه تم استخدام الكتلة المكافئة $EM\ (g/eq)$ بدلاً من الكتلة المولية $M\ (g/mol)$.

حيث ان **Eq** عدد المكافأت الغرامية و **EM** الكتلة المكافئة.

وكما هو معلوم فالكتلة المولية **M** لأي مادة تساوي مجموع الكتل الذرية للذرات التي تكون تلك المادة وهي كمية ثابتة ويعبر عنها بوحدات غرام\مول $(g/mole)$، اما الكتلة المكافئة **EM** للمادة فتمثل كتلة المادة التي تنتج او تستهلك مولاً واحداً من المكون الفعال (الذي يشترك في التفاعل) وهي كمية غير ثابتة وقد تتغير مع تغير نوع التفاعل الكيميائي الذي تشترك فيه المادة وهذا يعني انه يمكن أن يكون لمركب واحد أكثر من كتلة مكافئة واحدة تبعا لنوع التفاعل الذي يشترك فيه ويعبر عنها بوحدات غرام\ مكافئ (g/eq).

يستعمل التركيز العياري (النورمالي) عادة لتجنب الالتباس الذي قد يحصل من احتواء مول واحد من المادة على مول واحد او اكثر من الصنف الفعال (الذي يشترك في التفاعل) فيها، لذلك يفضل استعماله في الحسابات التي تتضمنها طرائق التحليل الحجمي المعتمدة على التسحيح.

3-6-6 حساب الكتلة المكافئة (EM)

تختلف طريقة حساب الكتلة المكافئة لأي مركب تبعا لنوع التفاعل الذي يشترك فيه المركب وكما هو مبين فيما يأتي:

1 . تفاعلات التعادل

تعرف الكتلة المكافئة للحامض على انها كتلة الحامض التي تحوي على مول واحد من ذرات الهيدروجين (**1.008 g** من الهيدروجين) القابلة للإبدال (الاشتراك) في التفاعل، ويمكن التعبير عن ذلك حسابيا:

$$\text{الكتلة المكافئه للحامض} = \frac{\text{الكتلة المولية للحامض}}{\text{عدد ذرات الهيدروجين المتأينة}\ (H^+)}$$

$$EM = \frac{M_a}{\text{عدد ذرات الهيدروجين المتأينة}\ (H^+)}$$

حيث **a** من **acid** وتعني حامض.

الكتلة المكافئة للقاعدة هي كتلة القاعدة التي تحوي على مول واحد من مجاميع الهيدروكسيد القابلة للإبدال (أي على **17.0081g** من جذر الهيدروكسيد المتأين).

$$EM = \frac{M_b}{\text{عدد مجاميع الهيدروكسيد } (OH^-) \text{ المتأينة}}$$

حيث **b** من **base** وتعني قاعدة.

أما الأملاح المشتقة من حوامض ضعيفة وقواعد قوية او بالعكس، والتي تعاني من تحلل مائي، فيمكن حساب كتلها المكافئة عند اشتراكها في هذا النوع من التفاعلات وذلك بكتابة المعادلة الكيميائية الموزونة لتفاعلها مع الحامض أو القاعدة و إيجاد عدد المولات التي تكافئها من الحامض أو القاعدة واستعمالها لغرض حساب الكتلة المكافئة كما هو في المثال التالي:

$$Na_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$$

ملح لحامض ضعيف

$$\text{الكتلة المكافئة لـ } Na_2CO_3 = \frac{\text{الكتلة المولية لملح } Na_2CO_3}{\text{عدد مولات الجزء الفعال من الحامض (عدد مولات } H^+)} = \frac{\text{الكتلة المولية لملح } Na_2CO_3}{2}$$

$$EM_{Na_2CO_3} = \frac{M_{Na_2CO_3}}{2}$$

2. تفاعلات الترسيب و تفاعلات تكوين المعقد

الكتلة المكافئة لمادة تشترك في تفاعل الترسيب هي تلك الكتلة من المادة التي تحوي أو تتفاعل مع مول واحد من ايون موجب أحادي الشحنة (الذي يكافئ **1.008 g** من الهيدروجين) وعليه:

$$\text{الكتلة المكافئة} = \frac{\text{الكتلة المولية للمادة}}{\text{عدد الايونات الموجبة} \times \text{تكافؤها}}$$

$$EM = \frac{M}{\text{عدد الايونات الموجبة} \times \text{تكافؤها}}$$

اما الكتلة المكافئة لمادة تشترك في تفاعل تكوين معقد (الذي يكون فيه الجزء الفعال من المادة هي المزدوجات الالكترونية) فتمثل كتلة المادة التي تهب او تكتسب مزدوج الكتروني وعليه:

$$EM = \frac{M}{\text{عدد المزدوجات الالكترونية الموهوبة او المكتسبة}}$$

3. تفاعلات التأكسد والاختزال

تعرف الكتلة المكافئة للعامل المؤكسد او العامل المختزل على انها تلك الكتلة من الكاشف التي تتفاعل أو تحتوي على 1.008 g من الهيدروجين او 8.000 g من الاوكسجين، فعلى سبيل المثال يمكن حساب الكتل المكافئة لبرمنكنات البوتاسيوم وثنائي كرومات البوتاسيوم اللتين تشتركان في تفاعلات التأكسد والاختزال كما يلي:

لحساب الكتلة المكافئة لبرمنكنات البوتاسيوم $KMnO_4$ وثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ يكتب تفاعل افتراضي لتعيين كمية الاوكسجين الذي يتضمنه تفاعل كل جزيء منهما وكما يأتي:

$$2KMnO_4 \longrightarrow K_2O + 2MnO + 5O$$

$$K_2Cr_2O_7 \longrightarrow K_2O + Cr_2O_3 + 3O$$

وهذا يعني أن جزيئتين من برمنكنات البوتاسيوم تنتج 5 ذرات من الاوكسجين ولذلك يمكن حساب الكتلة المكافئة لهذه المادة باستعمال العلاقة الاتية:

$$\text{الكتلة المكافئة لـ } KMnO_4 = \frac{\text{الكتلة المولية} \times 2}{10}$$

وبنفس الطريقة نستنتج إن الكتلة المكافئة لـ $K_2Cr_2O_7$:

$$\text{الكتلة المكافئة لـ } K_2Cr_2O_7 = \frac{\text{الكتلة المولية}}{6}$$

ولتبسيط المسألة، يمكن بشكل عام حساب الكتلة المكافئة لأية مادة تشترك في تفاعلات التأكسد والاختزال على وفق العلاقتين الحسابيتين الاتيتين:

$$\text{الكتلة المكافئة للعامل المؤكسد} = \frac{\text{الكتلة المولية}}{\text{عدد الالكترونات المكتسبة}}$$

$$\text{الكتلة المكافئة للعامل المختزل} = \frac{\text{الكتلة المولية}}{\text{عدد الالكترونات المفقودة}}$$

يتضح مما سبق أن الكتلة المكافئة للمادة تساوي كتلتها المولية مقسومة على عدد (η)، يمثل عدد مولات الجزء الفعال من المادة (الذي يشترك في التفاعل)، ولهذا فعند تحديد الجزء الفعال في المادة (بالاعتماد على نوع التفاعل الذي تشترك فيه المادة) يمكن تعيين قيمة (η) حيث تكون قيمته ≤ 1. ويمكن كتابة علاقة عامة تربط بين الكتلة المكافئة و الكتلة المولية للمادة.

انتبه !

الحرف (η) اللاتيني يُقرأ (إيتا).

$$EM = \frac{M(g/mol)}{\eta(eq/mol)} = \frac{M}{\eta} \ (g/eq)$$

$$= \frac{M}{\eta} (mg/meq)$$

مثال 6-6

احسب الكتلة المكافئة لكل من المواد المشتركة في التفاعلات الاتية :

1. $Pb(NO_3)_{2(aq)} + 2KI_{(aq)} \longrightarrow PbI_{2(s)} + 2K^+_{(aq)} + 2NO_3^-{}_{(aq)}$

2. $H_2SO_{4(aq)} + 2NaOH_{(aq)} \longrightarrow 2H_2O_{(l)} + 2Na^+_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$

3. $5Fe^{2+}_{(aq)} + MnO_4^-{}_{(aq)} + 8H_3O^+_{(aq)} \rightleftharpoons 5Fe^{3+}_{(aq)} + Mn^{2+}_{(aq)} + 12H_2O_{(l)}$

4. $AgNO_{3(aq)} + 2KCN_{(aq)} \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-_{(aq)} + 2K^+_{(aq)} + NO_3^-{}_{(aq)}$

الحـــل :

1. لحساب الكتلة المكافئة للمادة يجب معرفة كتلتها المولية و قيمة η بالاعتماد على نوع التفاعل الذي تشترك فيه .

$$EM_{Pb(NO_3)_2} = \frac{M_{Pb(NO_3)_2}}{\eta}$$

تحسب الكتلة المولية لـ $Pb(NO_3)_2$ وذلك بجمع الكتل الذرية للذرات المكونة له .

$$M\ [Pb(NO_3)_2] = 1\times207+[2\times1\times14]+[2\times3\times16]$$
$$= 331\ g/mol$$

ثم يتم تحديد قيمة η حسب التفاعل الذي تمثله المعادلة الكيميائية الموزونة

$$Pb(NO_3)_{2(aq)} + 2KI_{(aq)} \longrightarrow PbI_{2(s)} + 2K^+_{(aq)} + 2NO_3^-{}_{(aq)}$$

تبين المعادلة ان $Pb(NO_3)_2$ قد اشترك بتفاعل ترسيب بسبب تكون ملح PbI_2 شحيح الذوبان لذلك فان قيمة η تحسب كالاتي :

انتبه !

لقدتم اختيار الرمز (η) كعدد مولات الجزء الفعال من المادة للتمييز بينه وبين عدد المولات (n) .

η = عدد الايونات الموجبة × تكافؤها $= 2 \times 1 = 2\ eq/mol$

$$EM_{Pb(NO_3)_2} = \frac{M_{Pb(NO_3)_2}}{\eta} = \frac{331\ (g/mol)}{2\ (eq/mol)} = 165.5\ g/eq$$

وبنفس الطريقة تحسب الكتلة المكافئة لملح KI

$M(KI) = 1 \times 39 + 1 \times 127 = 166\ g/mol$

η = عدد الايونات الموجبة × تكافؤها $= 1 \times 1 = 1\ eq/mol$

$$EM_{KI} = \frac{M_{KI}}{\eta} = \frac{166(g/mol)}{1(eq/mol)} = 166\ g/eq$$

2. التفاعل الاتي هو من نوع حامض – قاعدة:

$$H_2SO_{4(aq)} + 2NaOH_{(aq)} \longrightarrow 2H_2O_{(l)} + 2Na^+_{(aq)} + SO_{4\,(aq)}^{2-}$$

الكتلة المكافئة لحامض الكبريتيك

$M\ (H_2SO_4) = 2 \times 1 + 1 \times 32 + 4 \times 16 = 98\ g/mol$

η = عدد ذرات الهيدروجين المتاينة $= 2\ eq/mol$

$$EM_{H_2SO_4} = \frac{M_{H_2SO_4}}{\eta} = \frac{98\ (g/mol)}{2\ (eq/mol)} = 49\ g/eq$$

الكتلة المكافئة لهيدروكسيد الصوديوم

$M\ (NaOH) = 1 \times 23 + 1 \times 16 + 1 \times 1 = 40\ g/mol$

η = عدد مجاميع الهيدروكسيد المتاينة $= 1\ eq/mol$

$$EM_{NaOH} = \frac{M_{NaOH}}{\eta} = \frac{40(g/mol)}{1\ (eq/mol)} = 40\ g/eq$$

3. التفاعل الاتي هو من نوع تأكسد واختزال:

$$5Fe^{2+}_{(aq)} + MnO^-_{4\,(aq)} + 8H_3O^+_{(aq)} \longrightarrow 5Fe^{3+}_{(aq)} + Mn^{2+}_{(aq)} + 12H_2O_{(l)}$$

الكتلة المكافئة لايون Fe^{2+} (يسلك هذا الايون سلوك عامل مختزل في هذا التفاعل).

$M\ (Fe) = 56\ g/mol$

تمرين 7-6

احسب قيم M و η والكتل المكافئه EM للمواد المبينة في ادناه.

أ- $AgNO_3$ بتفاعل الترسيب الاتي:

$$Ag^{+}_{(aq)} + Br^{-}_{(aq)} \longrightarrow AgBr_{(s)}$$

ج: 1 ; 170

ب- $BaCl_2$ بتفاعل الترسيب الاتي:

$$Ba^{2+}_{(aq)} + SO_{4\,(aq)}^{2-} \longrightarrow BaSO_{4(s)}$$

ج: 2 ; 104

جـ- $Fe_2(SO_4)_3$ بتفاعل الترسيب الاتي:

$$Fe_2(SO_4)_{3(aq)} + 3Pb^{2+}_{(aq)} \longrightarrow 3PbSO_{4(s)} + 2Fe^{3+}_{(aq)}$$

ج: 6 ; 66.7

د- Na_2CO_3 بتفاعل تعادل (حامض + قاعدة) الاتي:

$$Na_2CO_3 + 2H^{+}_{(aq)} \longrightarrow 2Na^{+}_{(aq)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)}$$

ج: 2 ; 53

هـ- BaI_2 بتفاعل تكوين معقد الاتي:

$$2BaI_2 + Hg^{2+}_{(aq)} \longrightarrow HgI_{4\,(aq)}^{2-} + 2Ba^{2+}_{(aq)}$$

ج: 2 ; 195.5

و- $Na_2S_2O_3$ بتفاعل تأكسد واختزال الاتي:

$$2S_2O_{3\,(aq)}^{2-} \longrightarrow S_4O_{6\,(aq)}^{2-}$$

ج: 1 ; 158

η = عدد الالكترونات المفقودة = 1 eq / mol

عدد الالكترونات المفقودة تحسب من الفرق بين الاعداد التأكسدية لـ Fe^{2+} و Fe^{3+}

$$EM_{Fe} = \frac{M_{Fe}}{\eta} = \frac{56\,(g/mol)}{1\,(eq/mol)} = 56\ g/eq$$

الكتلة المكافئة لايون MnO_4^- (يسلك هذا الايون سلوك عامل مؤكسد في هذا التفاعل)

$$M\,(MnO_4) = 1\times55 + 4\times16 = 119\ g/mol$$

η = عدد الالكترونات المكتسبة = 5 eq / mol

عدد الالكترونات المكتسبة تحسب من الفرق بين الاعداد التأكسدية لـ Mn^{2+} و MnO_4^-

$$EM_{MnO4} = \frac{M_{MnO4}}{\eta} = \frac{119\,(g/mol)}{5\,(eq/mol)} = 23.8\ g/eq$$

4. التفاعل الاتي هو من نوع تكوين معقد:

$$AgNO_{3(aq)} + 2KCN_{(aq)} \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^{-}_{(aq)} + 2K^{+}_{(aq)} + NO^{-}_{3\,(aq)}$$

الكتلة المكافئة لنترات الفضة $AgNO_3$

$$M(AgNO_3) = 1\times108 + 1\times14 + 3\times16 = 170\ g/mol$$

η = عدد المزدوجات الالكترونية المكتسبة = 2 eq / mol

$$EM_{AgNO_3} = \frac{M_{AgNO_3}}{\eta} = \frac{170\,(g/mol)}{2\,(eq/mol)} = 85\ g/eq$$

الكتلة المكافئة لسيانيد البوتاسيوم KCN

$$M(KCN) = 1\times39 + 1\times12 + 1\times14 = 65\ g/mol$$

η = عدد المزدوجات الالكترونية الموهوبة = 1 × 1 = 1 eq / mol

$$EM_{KCN} = \frac{M_{KCN}}{\eta} = \frac{65\,(g/mol)}{1\,(eq/mol)} = 65\ g/eq$$

مثال 6-7

عند استعمال حامض الكبريتيك في تفاعلات التعادل تكون قيمة $\eta = 2$ eq/mol . احسب عيارية محلول هذا الحامض تركيزه $0.23\ mol/L$.

الحــل :

يتضح من مراجعة مصطلحات مكافئ وكتلة مكافئة وتركيز عياري هي مناظرة لمصطلحات مول و كتلة مولية و تركيز مولاري . ومن مراجعة العلاقتين الرياضيتين الخاصتين بحساب عيارية و مولارية المحلول ، يتبين انه بالامكان ايجاد عيارية محلول بشرط معرفة مولاريته و قيمـــــة $\eta\ (eq/mol)$ بحسب العلاقة التالية :

$$N\ (eq/L) = \eta\ (eq/mol) \times M\ (mol/L)$$

لذلك :

$$N = 2\ (eq/\cancel{mol}) \times 0.23\ (\cancel{mol}/L) = 0.46\ eq/L.$$

6-6-4 الأدوات المستعملة في التحليل الحجمي

قبل البدء بالتعرف على الادوات المستعملة في التحليل الحجمي لابد ان نذكر ان اللتر (L) يستعمل كوحدة أساسية لقياس حجوم المحاليل المستعملة في عملية التحليل الحجمي، ويستعمل الملليتر (mL) ايضا ويمثل جزء من الألف من اللتر (1L = 1000 mL) . وعند إجراء القياسات الخاصة بحجوم المحاليل بشكل دقيق (وهي الاساس الذي تعتمد عليه عملية التحليل الحجمي) تستعمل أدوات زجاجية معينة، دون غيرها ، لهذا الغرض وهي :

1 . الدورق الحجمي : يستعمل لقياس حجم المحلول بشكل دقيق في أثناء عملية تحضيره .
2 . السحاحة : تستعمل لقياس حجم المحلول المستهلك في عملية التسحيح بدقة .
3 . الماصة : تستعمل لقياس حجم معلوم ومضبوط من المحلول لغرض نقله من وعاء إلى وعاءٍ أخر ، الشكل (6-3) .

6-6-5 حساب نتائج التحليل الحجمي

إن الهدف من إجراء أي عملية تحليل حجمية ، بطريقة التسحيح ، هو إضافة محلول قياسي بكمية مكافئة كيميائيا للمادة مجهولة الكمية ، وهذا الشرط يتحقق في عملية التسحيح ، كما هو معلوم ، فقط عند نقطة معينة في عملية التسحيح تدعى من الناحية النظرية بنقطة التكافؤ (النقطة التي تتكافأ عندها كمية المادة القياسة مع كمية المادة المراد تقديرها في تفاعل التسحيح) ويمكن تعين هذه النقطة عمليا بتحديد نقطة نهاية التفاعل (نقطة التكافؤ العملية) وهي النقطة التي تتغير فيها احدى صفات المحلول كاللون مثلا .

يستخدم الكيميائيون عادة التركيز العياري (النورمالي) للتعبير عن التراكيز عند تحضير المحاليل المستعملة في عمليات التسحيح ، والذي يعتمد في

تمرين 6-8

ما الكتلة اللازمة من ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ ($M = 294\ g/mole$) لتحضير محلول بحجم 2 L وتركيز 0.12 N من هذا الكاشف ليستعمل كعامل مؤكسد بحسب التفاعل التالي ؟

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Fe^{2+} \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O + 6Fe^{3+}$$

ج : 11.76 g

تمرين 6-9

ما هي الكتلة اللازمة من هيدروكسيد الصوديوم NaOH لتحضير 500 mL من محلول تركيزه 0.2 M ؟

ج : 4 g

تمرين 6-10

احسب كتلة المذاب الموجود في كل من المحاليل الاتية :

1. 350 mL من 0.125 M نترات الفضة.
2. 250 mL من 0.1N محلول البوراكس $Na_2B_4O_7.10H_2O$ ($M = 381\ g/mole$) ويستعمل حسب التفاعل الاتي :

$$B_4O_7^{2-} + 2H_3O^+ + 3H_2O \longrightarrow 4H_3BO_3$$

ج : 1. 7.44 g ; 2. 4.76 g

الأساس، كما تعلمنا، على الكتلة المكافئة للمواد في الحسابات المتعلقة بالتحليل الحجمي.

يبين المثال الاتي عملية تحليل حجمية، بالاعتماد على عملية التسحيح، والحسابات اللازمة لإيجاد كتلة هيدروكسيد الباريوم $Ba(OH)_2$ ($M= 171\ g/mol$) في عينة وذلك باتباع الخطوات الاتية:

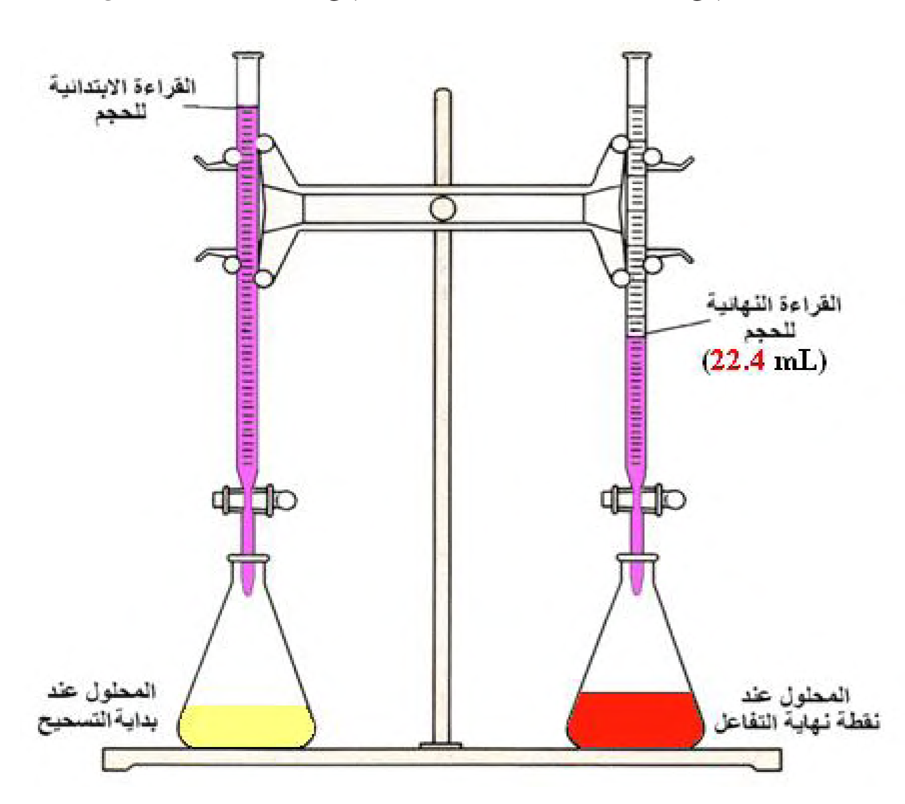
1. إذابة هذه العينة في الماء المقطر بشكل تام، ثم إكمال حجم المحلول الناتج إلى 25 mL بالماء المقطر في دورق حجمي (تستعمل هذه الأداة لقياس حجم المحلول المحضر بشكل دقيق).
2. تجرى عملية التسحيح وذلك بنقل 20 mL من المحلول المحضر للعينة، باستعمال ماصة (وهي أداة تستعمل لنقل حجم من المحلول مقاس بشكل دقيق)، إلى دورق مخروطي ذي حجم مناسب.
3. إضافة بضع قطرات من محلول دليل المثيل الأحمر، وهي مادة عضوية خاملة لا تشترك في تفاعل التسحيح، يتغير لونها من الأصفر إلى الأحمر عند نقطة نهاية هذا التفاعل نتيجة لتغير قيمة pH للمحلول، فيتلون المحلول باللون الاصفر.
4. بدء عملية تسحيح محلول هيدروكسيد الباريوم (الموجود في الدورق المخروطي) مقابل محلول حامض الهيدروكلوريك القياسي (ذو تركيز 0.098 M او 0.098 N)، وذلك بالإضافة التدريجية لمحلول هذا الحامض، الموجود في سحاحة، إلى محلول العينة، الموجود في الدورق المخروطي مع التحريك المستمر لمزج المحلولين بشكل جيد. وقد تطلب إضافة 22.4 mL من محلول الحامض لحين تغير لون المحلول (لون الدليل المضاف اليه) من اللون الأصفر إلى اللون الأحمر (أي الوصول إلى نقطة نهاية التفاعل).

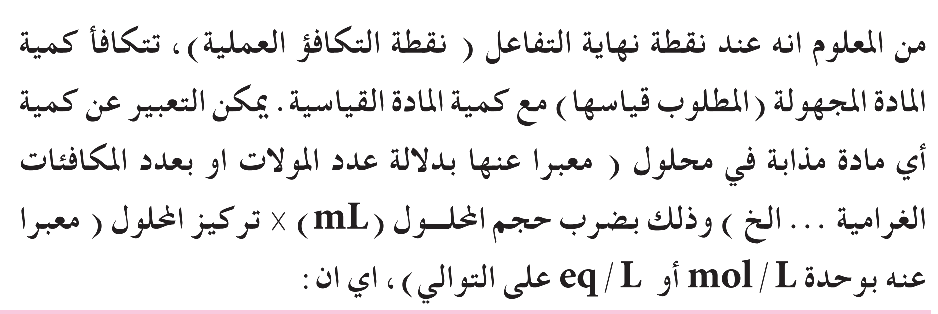




الشكل 6-3

ادوات مختبرية لقياس حجوم المحاليل بشكل دقيق







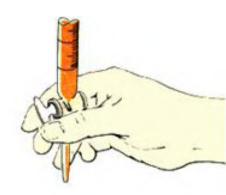
5. الحسابات :

من المعلوم انه عند نقطة نهاية التفاعل (نقطة التكافؤ العملية) ، تتكافأ كمية المادة المجهولة (المطلوب قياسها) مع كمية المادة القياسية. يمكن التعبير عن كمية أي مادة مذابة في محلول (معبرا عنها بدلالة عدد المولات او بعدد المكافئات الغرامية ... الخ) وذلك بضرب حجم المحلـول (mL) × تركيز المحلول (معبرا عنه بوحدة mol / L أو eq / L على التوالي) ، اي ان :

$$\text{كمية المادة المذابة في المحلول}\ (mmol) = V_{\text{المحلول}}\ (mL) \times M\ (mmol/mL)$$

وان

$$\text{كمية المادة المذابة في المحلول}\ (meq) = V_{\text{المحلول}}\ (mL) \times N\ (meq/mL)$$



وبشكل عام وفي اي عملية تسحيح، فعند الوصول الى نقطة نهاية التفاعل يمكن كتابة العلاقة الاتية :

كمية المادة المجهولة = كمية المادة القياسية







عدد ملي مكافئات (meq) المادة المجهولة = عدد ملي مكافئات (meq) المادة القياسية

$$(N \times V)_{HCl} = (N \times V)_{Ba(OH)_2}$$

$$N_{HCl} \times V_{HCl} = N_{Ba(OH)_2} \times V_{Ba(OH)_2}$$

$$0.098\ (meq/mL) \times 22.4\ (mL) = N_{Ba(OH)_2} \times 20\ (mL)$$

ومن هذه العلاقة يمكن حساب التركيز العياري لمحلول $Ba(OH)_2$.

$$N_{Ba(OH)_2} = \frac{0.098\,(meq/mL) \times 22.4\,(\cancel{mL})}{20\ (\cancel{mL})} = 0.1097\ meq/mL = 0.1097\ eq/L$$

ولحساب كتلة المادة المذابة في حجم معين من المحلول (الحجم المستعمل لاذابة العينة يساوي 25 mL) ، تحسب اولا الكتلة المكافئة لهيدروكسيد الباريوم كالاتي :

التفاعل المستعمل في التسحيح

$$Ba(OH)_2 + 2HCl \longrightarrow BaCl_2 + 2H_2O$$

نستنتج من هذا التفاعل ان قيمة $\eta = 2\ eq/mol$ ، لذلك :



ان وحدة mmole / mL تكافئ وحدة mole / L وكلاهما يمثلان وحدة المولارية M .

$$EM_{Ba(OH)_2} = \frac{EM_{Ba(OH)_2}}{\eta} = \frac{171\ (g/\cancel{mol})}{2\ (eq/\cancel{mol})} = 85.5\ g/eq$$

$$N\,(eq/L) = \frac{Eq\,(eq)}{V\,(L)} = \frac{\dfrac{m\,(g)}{EM\,(g/eq)}}{\dfrac{V\,(mL)}{1000\,(mL/L)}}$$

وباعادة ترتيب حدود المعادلة ينتج :

$$m\,(g) = \frac{N(eq/L) \times V\,(mL) \times EM\,(g/eq)}{1000\,(mL/L)}$$

$$m\,(g) = \frac{0.1097\,(\cancel{eq}/\cancel{L}) \times 25\,(\cancel{mL}) \times 85.5\,(g/\cancel{eq})}{1000\,(\cancel{mL}/\cancel{L})}$$

$$m\,(g) = 0.235\ g$$

مثال 6-8

في عملية تسحيح حامض الاوكزاليك $H_2C_2O_4$ $(M = 90\ g/mol)$ مع محلول هيدروكسيد الصوديوم، تطلب تسحيح $0.1743\ g$ من عينة غير نقية لهذا الحامض إضافة $39.82\ mL$ من $0.09\ M$ من محلول القاعدة للوصول إلى نقطة نهاية التفاعل. احسب النسبة المئوية لحامض الاوكزاليك في العينة.

الحــل :

معادلة التفاعل هي :

$$2NaOH + H_2C_2O_4 \longrightarrow Na_2C_2O_4 + 2H_2O$$

تظهر المعادلة الكيميائية الموزونة ان مول واحد من الحامض يكافئ مولين من القاعدة، وهذا يعني انه عند نقطة نهاية التفاعل :

$$(mmol)\,H_2C_2O_4 = \frac{1}{2} \times (mmol)\,NaOH$$

تحسب كمية $(mmol)$ هيدروكسيد الصوديوم المتفاعلة :

$$(mmol_{NaOH}) = V_{\text{المحلول}}\,(mL) \times M\,(mmol/mL)$$

$$mmol_{NaOH} = 39.82\,(mL) \times 0.09\,(mmol/mL)$$
$$= 3.584\ mmol$$

تمرين 6-11

تســــــتعمل برمنكنات البوتاسيوم $KMnO_4$ في تفاعلات التأكسد والاختزال، فاذا تفاعلت هذه المادة في محيط متعادل كعامل مؤكسد لتنتج MnO_2، ما قيمة η لبرمنكنات البوتاسيوم وكم هي عيارية محلول هذه المادة الذي تركيزه المولاري يساوي $0.05\ M$.

ج : 3 ; $0.15\ eq/L$

تمرين 6-12

تم تقدير محتوى النيكل في عينة بعملية تسحيح تعتمد على التفاعل الاتي :

$$Ni^{2+} + 4CN^{-} \longrightarrow Ni(CN)_4^{2-}$$

فاذا علمت ان $160\ mg$ من العينة قد استهلكت في تسحيح $38.3\ mL$ من محلول KCN القياســـــــي بتركيز $0.137\ N$ للوصول الى نقطة نهاية التفاعل. احسب النسبة المئوية لأوكسيد النيكل Ni_2O_3 $(M=165\ g/mole)$ فـــــي العينة.

ج : $67.5\ \%$

ومن كمية NaOH يمكن حساب كمية حامض الاوكزاليك المتفاعل والمكافئ لهيدروكسيد الصوديوم :

عند نقطة نهاية التفاعل (نقطة التكافؤ العملية)

نصف كمية هيدروكسيد الصوديوم = كمية حامض الاوكزاليك

$$(mmol\ H_2C_2O_4) = \frac{\text{كمية هيدروكسيد الصوديوم المتفاعلة}}{2}$$

$$\frac{3.584\ mmol}{2} = 1.79\ mmol = 1.79 \times 10^{-3}\ mol$$

$$M\ (mol/L) = \frac{\frac{m\ (g)}{M\ (g/mol)}}{V\ (mL)}$$

وباعادة ترتيب حدود المعادلة ينتج :

$$m\ (g) = M\ (mol/L) \times V\ (L) \times M\ (g/mol)$$

يعوض في هذه العلاقة عن حاصل ضرب حجم المحلول (L) × تركيزه المولاري (mol/L) بكمية الحامض معبرا عنه بعدد مولاته (mol) .

$$m\ (g) = 1.79 \times 10^{-3}\ (mol) \times 90\ (g/mol) = 0.16\ g.$$

وتحسب النسبة المئوية لحامض الاوكزاليك في العينة غير النقية بعد ذلك حسب العلاقة الاتية :

$$\%\ H_2C_2O_4 = \frac{m_{H_2C_2O_4}\ (g)}{m_{\text{العينة}}\ (g)} \times 100$$

$$= \frac{0.16\ (g)}{0.1743\ (g)} \times 100 = 91.8\ \%$$

انتبه !

عند الاعتماد على استعمال التركيز المولاري في تحضير المحاليل المستعملة في عمليات التسحيح يتم الاعتماد على المعادلة الكيميائية الموزونة في تحديد الكميات المتكافئة من المحلول القياسي و محلول المكون المراد تقديره. ولكن عند استعمال التركيز العياري لنفس الغرض يمكن مباشرة تطبيق العلاقة الاتية عند نقطة نهاية التفاعل دون الحاجة لكتابة المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل :

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

ولهذا السبب يفضل استخدام التركيز العياري للتعبير عن تراكيز المحاليل المستعملة في عمليات التسحيح .

تمرين 6-13

تمت معايرة 0.958 g من عينة تحوي حامض الخليك CH_3COOH (M=60 g/mol) بالتسحيح مع محلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي بتركيز 0.225 N، فاذا علمت ان حجم محلول القاعدة المضاف من السحاحة اللازم للوصول الى نقطة نهاية التفاعل بلغ 33.6 mL . احسب النسبة المئوية لحامض الخليك في العينة.

ج : 47.34 %

المعادلات الرئيسة

المعاملة الوزني — رقم الصفحة 234

$$G_f = \frac{a}{b} \times \frac{M_{\text{المكون المراد تقديره}}\,(g/mol)}{M_{\text{الصيغة الوزنية}}\,(g/mol)}$$

التركيز المولاري — رقم الصفحة 238

$$M\,(mol/L) = \frac{n(mol)}{V(L)}$$

التركيز العياري — رقم الصفحة 239

$$N(eq/L) = \frac{Eq\,(eq)}{V(L)}$$

المفاهيم الاساسية

طرائق التحليل الوصفي (النوعي)

هي مجموعة من طرائق تحليل كيميائي تهدف الى معرفة هوية مكون واحد او اكثر من مكونات مادة او مزيج من المواد والاسلوب الذي ترتبط به هذه المكونات بعضها بالبعض الاخر .

طرائق التحليل الكمي

هي مجموعة من طرائق تحليل كيميائي تهدف الى ايجاد كمية مكون معين في كمية معينة من النموذج .

طرائق التحليل الوزني

هي مجموعة من طرائق التحليل الكيميائي الكمي تعتمد على عزل وقياس كتلة مادة معلومة التركيب الكيميائي تحوي المكون المراد تقديره بشكل نقي وكمي عن كتلة معلومة من العينة المراد تقديرها .

طرائق التطاير

هي مجموعة من طرائق التحليل الوزني التي تعتمد على ازاحة المكون المتطاير الموجود في العينة ومن ثم ايجاد كتلته بطريقة مباشرة او بطريقة غير مباشرة .

طرائق الترسيب

هي مجموعة من طرائق التحليل الوزني المعتمدة على تحويل المكون المراد تقديره في العينة الى مركب نقي ومستقر كيميائياً ذو صيغة كيميائية معلومة قابلة للوزن عن طريق تفاعلات الترسيب .

المعامل الوزني Gravimetric Factor

هو النسبة بين الكتلة المولية للمكون المراد تقديره الى الكتلة المولية للصيغة الوزنية (الراسب) على شرط ان تحوي كلتا الصيغتين على نفس العدد من ذرات العنصر (او جزيئات المكون) المراد تقديره .

التسحيح Titration

هي عملية اضافة تدريجية للمحلول القياسي من السحاحة الى المحلول المجهول في الدورق المخروطي (او بالعكس) وتستمر هذه الاضافة لحين الوصول الى نقطة نهاية التفاعل، ويكون الغاية منها هي ايجاد تركيز المحلول المجهول بدلالة تركيز المحلول القياسي عن طريق قياس الحجوم المستهلكة في العملية بدقة.

نقطة التكافؤ Equivalent Point

هي نقطة نظرية (افتراضية) يكون من المفروض عندها ان تتكافئ كمية المادة القياسية المضافة من السحاحة مع كمية المادة المجهولة الموجودة في الدورق المخروطي (او بالعكس).

نقطة نهاية التفاعل End Point

هي نقطة ينتهي (يكتمل) عندها التفاعل المستعمل في عملية التسحيح بين المادة القياسية والمادة المجهولة، ويُحدد موقعها عملياً (تجريبياً) بالاعتماد على استخدام احد الدلائل المناسبة.

خطأ التسحيح

هو مقياس لمدى الاختلاف بين مواقع نقطة التكافؤ (النظرية) ونقطة نهاية التفاعل المقاسة عملياً في عملية التسحيح.

الدليل Indicator

هي مادة كيميائية تُضاف عادة الى محلول التسحيح ولاتشترك عادة في التفاعل بل يتغير لونها او احدى صفاتها الفيزيائية بشكل واضح عند نقطة نهاية التفاعل.

تفاعل التعادل Nutralization Reaction

هو تفاعل بين حامض وقاعدة يكون ناتجه ملح وغالباً مايتضمن التفاعل ايضاً اتحاد ايونات الهيدروجين وايونات الهيدروكسيد لتكوين جزيئات الماء.

تفاعل الترسيب

هو تفاعل ينتج مادة صلبة غير ذائبة (راسب)

تفاعل تأكسد واختزال Redox Reaction

هو تفاعل يحدث فيه اكسدة واختزال للمواد المتفاعلة.

الملح Salt

هو مركب مكون من ايون موجب (عدا H^+) وايون سالب (عدا OH^- او O^{2-})

الكتلة المكافئة Equivalent Mass

هي كمية المادة (كتلة المادة) التي تكافئ تماماً كمية ثابتة من مادة أخرى مثل **1.008 g** من الهيدروجين او **17.008 g** من جذر الهيدروكسيد او **8.000 g** من الاوكسجين، في تفاعل معين، والكتلة المكافئة للمادة هي كمية غير ثابتة قد تتغير مع نوع التفاعل الذي تشترك فيه.

6-1 كيف يمكن الفصل بين الايونات الموجبة الأكثر شيوعا ؟

6-2 عدد الايونات الموجبة المصنفة ضمن المجموعة الثانية مع ذكر العامل المرسب لها ، ثم بين كيف يمكن فصل أيون النحاس عن أيون الحديديك عند وجودهما في نفس المحلول .

6-3 أكمل التفاعلات التالية مع ذكر صفات النواتج في كل مما يأتي :

$$PbCl_2 \xrightarrow{\text{ماء مغلي و } K_2CrO_4}$$

$$AgCl \xrightarrow{NH_3} \quad \xrightarrow{HNO_3}$$

$$Hg_2^{2+} \xrightarrow{\text{HCl مخفف}} \quad \xrightarrow{NH_3} \quad \xrightarrow{\text{ماء ملكي}} \quad \xrightarrow{SnCl_2} \quad \xrightarrow{SnCl_2}$$

6-4 كيف يمكن الفصل بين ايوني Hg^{2+} و Hg_2^{2+}

6-5 اكمل الفراغات الاتية :

1- ايون Cr^{3+} يصنف ضمن الايونات الموجبة للمجموعة .... ويترسب عند اضافة .... بوجود ....

2- العامل المرسب للأيونات الموجبة في المجموعة الرابعة هو .... بوجود العوامل المساعدة .... و ......

3- محلول من $Al_2(SO_4)_3$ عيارته $0.3N$ فإن مولارية المحلول = ...

4- محلول من مركب مولاريته $0.2M$ وعيارته $1 \ eq/L$ فإن قيمة η للمركب = ...

5- عند حرق $5.7mg$ من مركب عضوي هيدروكاربوني ينتج من عملية احتراقه التام $15.675mg$ من غاز CO_2 . فإن النسبة المئوية للهيدروجين في المركب = ...

6-6 كم هو عدد غرامات يودات البوتاسيوم KIO_3 اللازمة لترسيب $1.67\,g$ من يودات الرصاص $Pb(IO_3)_2$ ؟

ج : $1.283\ g$

6-7 عند حرق $5.7\ mg$ من مركب عضوي نتج $14.4\ mg$ من غاز ثنائي اوكسيد الكاربون و $2.5\ mg$ من بخار الماء . احسب النسبة المئوية للكاربون و الهيدروجين في المركب .

ج : % 68.9 ; % 4.9

6-8 ما هي مولارية محلول حامض الهيدروكلوريك ؟ إذا علمت أن $36.7\ mL$ من محلول هذا الحامض تكافئ $43.2\ mL$ من محلول $0.236\ M$ هيدروكسيد الصوديوم ؟

ج : $0.278\ M$

9-6 ما هي مولارية و عيارية محلول هيدروكسيد الباريوم المحضر بإذابة 9.5 g من هذه المادة في 2 L من المحلول والمستعمل في تفاعل حامض- قاعدة؟

ج : 0.027 M ; 0.054 eq/L

10-6 ما تركيز محلول كلوريد الصوديوم الناتج من:

أ. مزج 10 mL من محلول 0.15 M كلوريد الصوديوم مع 10 mL من الماء المقطر؟

ب. مزج 10 mL من محلول 0.15 M كلوريد الصوديوم مع 20 mL من محلول 0.3 M كلوريد الصوديوم؟

ج : أ. 0.075 M ; ب. 0.25 M

11-6 ما حجم محلول برمنكنات البوتاسيوم الذي تركيزه 0.2 M اللازم لتسحيح (تفاعل تأكسد واختزال) 40 mL من محلول 0.1 M كبريتات الحديد (II) في محيط حامضي؟ معادلة تفاعل التسحيح هي :

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

ج : 4 mL

12-6 اختر الجواب الصحيح في كل ممايأتي:

1- قيمة η لملح كبريتات الحديد (III) $Fe_2(SO_4)_3$ المستعمل في تفاعل ترسيب أيون الرصاص هي:

(أ) 4 eq/mol.

(ب) 5 eq/mol.

(جـ) 6 eq/mol.

2- يمكن فصل ايون Cu^{2+} عن ايون Ca^{2+} وذلك بإضافة:

(أ) حامض HCl المخفف.

(ب) إمرار غاز H_2S بوجود NH_4OH و NH_4Cl في المحلول.

(جـ) إمرار غاز H_2S بوجود HCl المخفف في المحلول.

3- النسبة المئوية لمبيد الحشرات (DDT) $C_{14}H_9Cl_5$ في عينة غير نقية منه، تم تحليل 0.74 g منها وزنيا لتعطي 0.253 g من AgCl هي:

(أ) 17 %.

(ب) 19 %.

(جـ) 21 %.

4- تدعى الطريقة الوزنية المعتمدة على تسخين او حرق كتلة معينة من عينة في جو من الهواء المفتوح ثم ايجاد كتلة المكون المتطاير من الفرق الحاصل في كتلة العينة بـ :

(أ) طريقة التطاير المباشرة.

(ب) طريقة التطاير غير المباشرة.

(جـ) طريقة الترسيب.

5- في عمليات التحليل الوزني المعتمد على تفاعلات الترسيب :
(أ) يفضل ان يتم الحصول على راسب بشكل عالق غروي.
(ب) يفضل ان يتم الحصول على راسب متبلور.
(جـ) لا يهم نوع الراسب الذي يتم الحصول عليه.

6- تمثل النسبة بين الكتلة المولية للمكون المراد تقديره إلى الكتلة المولية للصيغة الوزنية على شرط أن تحتوي كلتا الصيغتين على نفس العدد من ذرات العنصر (أو جزيئات المكون) المراد تقديره :
(أ) صيغة الترسيب.
(ب) الصيغة الوزنية.
(جـ) بالمعامل الوزني.

7- تعرف كتلة المادة التي تنتج او تستهلك مول واحد من المكون الفعال بـ :
(أ) الكتلة المكافئة.
(ب) الكتلة المولية.
(جـ) الكتلة القياسية.

8- عيارية المحلول الناتج من اذابة **13 g** من العامل المؤكسد $K_2Cr_2O_7$ في **500 mL** من الماء النقي هي :
(أ) **0.53 mole / L** .
(ب) **0.53 eq / L** .
(جـ) **3.18 eq / L** .

13-6 احسب المعامل الوزني لـ $Na_5P_3O_{10}$ ($M = 368\ g/mole$) في $Mg_2P_2O_7$ ($M = 222\ g/mole$)

ج : **1.11**

14-6 تمت معايرة **50 mL** من محلول حامض HIO_3 ($M = 176\ g/mole$) بالتسحيح مع محلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي بتركيز **0.145 N**، فاذا علمت ان حجم محلول القاعدة المضاف من السحاحة اللازم للوصول الى نقطة نهاية التفاعل بلغ **45.8 mL** احسب :

أ. التركيز العياري لحامض HIO_3.

ب. ماهي عيارية محلول الحامض نفسه عند استعماله في تقدير الحديد حسب التفاعل الاتي.

$$HIO_3 + 4FeCl_2 + 5H_3O^+ + 6Cl^- \longrightarrow 4FeCl_3 + ICl_2^- + 8H_2O$$

ج : أ. **0.13 N** ; ب. **0.52 N**

15-6 لمعايرة محلول NaOH وايجاد تركيزه بشكل مضبوط، تم تسحيح **25 mL** منه مع محلول حامض الكبريتيك H_2SO_4 ذو تركيز **0.08 M** وكان الحجم المضاف من الحامض اللازم للوصول الى نقطة النهاية هو **47.1 mL**. احسب التركيز المولاري لمحلول هيدروكسيد الصوديوم، ثم جد عدد غرامات NaOH المذابة في **500 mL** من هذا المحلول.

ج : **0.3 M** ; **6 g**

16-6 تم تحليل أحد هاليدات الباريوم $Bax_2.2H_2O$ (حيث ان x تعني هالوجين) بطريقة وزنية وذلك باذابة $0.266\ g$ من هذا الملح في $200\ mL$ من الماء واضافة كمية زائدة من حامض الكبريتيك H_2SO_4 لاتمام ترسيب الباريوم Ba ($M= 137\ g/mole$) على هيئة كبريتات الباريوم $BaSO_4$ ($M= 233\ g/mole$) فاذا علمت ان كتلة الراسب الناتجة كانت تساوي $0.254\ g$ ، مانوع الهالوجين الذي تمثله x في ملح الباريوم؟

ج : الكلور

17-6 عند اذابة $0.5\ g$ من ملح غير نقي ليوديد الصوديوم NaI ($M= 150\ g/mole$) في الماء واضافة زيادة من محلول نترات الفضة $AgNO_3$ لترسيب ايون اليوديد بشكل تام، تم الحصول على $0.744\ g$ من يوديد الفضة AgI ($M= 235\ g/mole$) . احسب النسبة المئوية ليوديد الصوديوم في الملح غير النقي.

ج : 95 %

18-6 اذيب $4.29g$ من بلورات كاربونات الصوديوم المائية $Na_2CO_3 . x H_2O$ في قليل من الماء المقطر ثم اكمل حجم المحلول الى $250mL$، فإذا علمت ان $25mL$ من المحلول الاخير يحتاج الى $15mL$ من محلول HCl عيارته $0.2N$ لمكافئته. ما عدد جزيئات الماء (x) في الصيغة الكيميائية لكاربونات الصوديوم المائية؟

ج: $Na_2CO_3 . 10\ H_2O$

19-6 احســـــب الكتلة المكافئة وعيارية محلول تركيزه $6.0\ M$ من حامض الفسفوريك H_3PO_4 ($M= 98\ g/mole$) ، عند اشتراك هذه المادة في التفاعلات الاتية:

أ-

$$H_3PO_{4(aq)} + 3OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons PO_{4\ (aq)}^{3-} + 3H_2O_{(l)}$$

ب-

$$H_3PO_{4(aq)} + 2NH_{3(aq)} \rightleftharpoons HPO_{4\ (aq)}^{2-} + 2NH^+_{4(aq)}$$

جـ-

$$H_3PO_{4(aq)} + F^-_{(aq)} \rightleftharpoons H_2PO_4{}^-_{(aq)} + HF_{(aq)}$$

ج : أ. $18\ N ; 32.7\ g/eq$ ؛ ب. $12\ N ; 49\ g/eq$ ؛ ج. $6\ N ; 98\ g/eq$

20-6 أذيب $2.5\ g$ من كاربونات فلز ثنائي التكافؤ نقية $M\ CO_3$ (حيث ان M تمثل فلز) في $100\ mL$ من محلول حامضي تركيزه $0.6\ N$. وبعد انتهاء التفاعل بين المادتين وجد ان المحلول الناتج يحتاج الى اضافــــة $50\ mL$ من محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH تركيزه $0.2\ N$ لمعادلته . احسب الكتلة المولية للفلز ثم حدد هويته.

ج : $Ca\ ; 40\ g/mol$

6-21 أضيف $20\ mL$ من محلول برمنكنات البوتاسيوم $KMnO_4$ تركيزه $0.3\ N$ الى كمية وافية من محلول يوديد البوتاسيوم KI المحمض ، فتحررت كمية من اليود I_2 التي تم تسحيحها مع محلول ثايوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ ($M= 158\ g / mole$) حسب التفاعل الاتي :

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightleftharpoons 2NaI + Na_2S_4O_6$$

حيث استهلك $25\ mL$ من هذا المحلول للوصول الى نقطة نهاية التفاعل. احسب :

أ- عيارية محلول $Na_2S_2O_3$.

ب- عدد غرامات ثايوكبريتات الصوديوم المذابة في $1L$ من هذا المحلول .

ج : أ. $0.24\ N$ ؛ ب. $37.92\ g$

6-22 ما كتلة كبريتات الباريوم $BaSO_4$ ($M = 233 g / mol$) التي تترسب تماماً عند مزج كمية كافية من محلول $BaCl_2$ ($M = 208 g / mol$) مع $100mL$ من حامض الكبريتيك ($M = 98 g / mol$) . علماً بإن $20mL$ من نفس الحامض تحتاج الى $16mL$ من $NaOH$ تركيزها $0.10M$ لمعادلته.

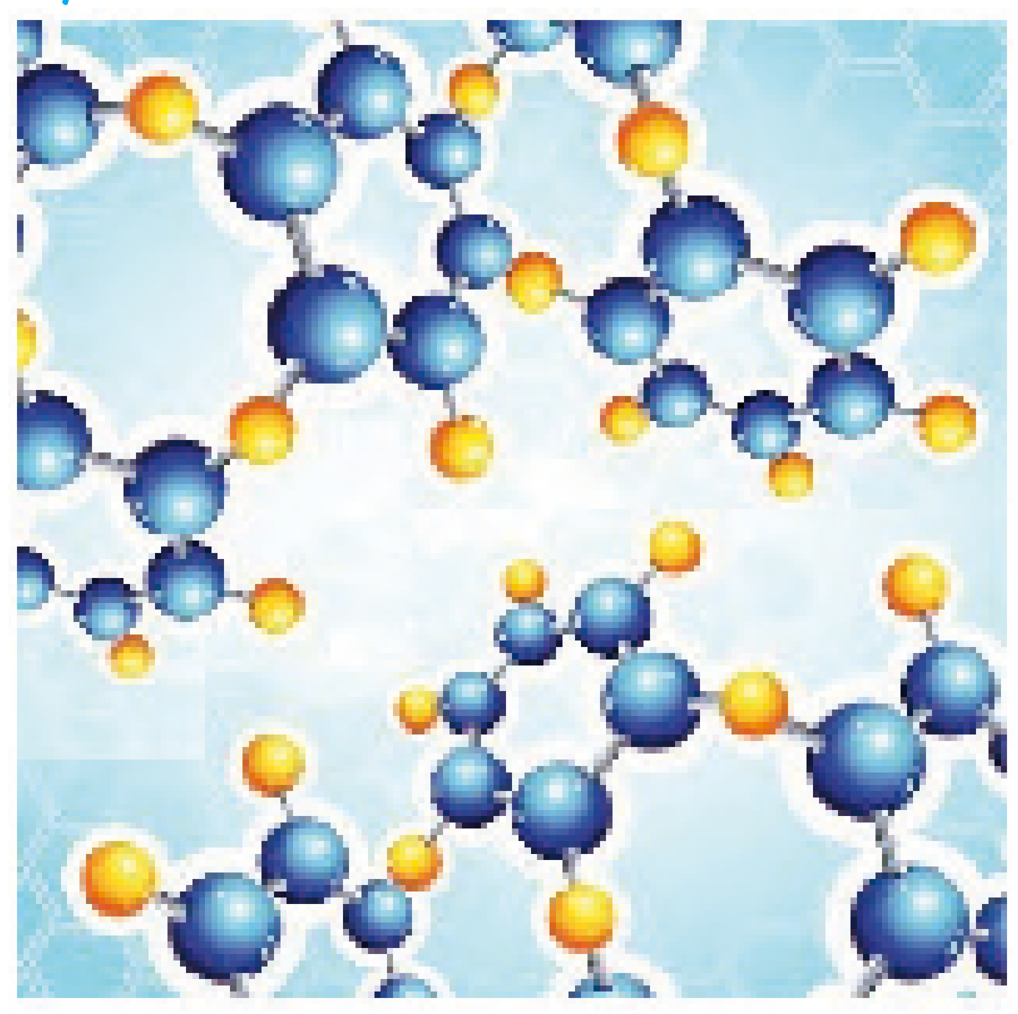
ج : $0.932g$

الفصل السابع

7

الكيمياء العضوية للهيدروكاربونات المعوضة

Organic Chemistry for Substituted Hydrocarbons



بعد الانتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن :

- ☐ يحدد المجموعة الوظيفية في المركب من خلال الصيغة البنائية له.
- ☐ يطبق نظام التسمية ايوباك (IUPAC) لتسمية المركبات العضوية (الهيدروكاربونات المعوضة).
- ☐ يعرف الخواص الفيزيائية للمركبات الهيدروكاربونية المعوضة ودراسة الخواص الكيميائية وتفاعلاتها.
- ☐ يعرف طرائق التحضير لهذه المركبات.
- ☐ يميز بين انواع الكحولات وبين الالديهايدات والكيتونات باستخدام طرائق كشف خاصة.
- ☐ يعرف اهمية واستخدامات هذه المركبات في الحياة اليومية.

1-7 مقدمة

درست سابقاً الكيمياء العضوية والتي هي احد فروع علم الكيمياء الذي يهتم بدراسة خواص وتركيب وتفاعلات الانواع المختلفة للمركبات التي يكون فيها عنصر الكاربون اساسياً في تكوينها اضافة الى عناصر اخرى. ومنها الهيدروكاربونات بوصفها ابسط المركبات العضوية، اذ تحتوي على عنصري الكاربون والهيدروجين فقط وعرفت ان هذه المركبات ترتبط فيها ذرات الكاربون بأواصر تساهمية مفردة وتسمى هيدروكاربونات مشبعة الكانات (اليفاتية ذات سلسلة مفتوحة وحلقية)، وهيدروكاربونات غير مشبعة ترتبط فيها ذرات الكاربون فيما بينها بأواصر تساهمية مزدوجة كالالكينات وثلاثية كالالكاينات ومنها الاروماتي كالبنزين ومشتقاته.

عرفنا الصيغ البنائية (التركيبية) للمركبات العضوية واهميتها في التمييز بين مركبات مختلفة تشترك في صيغة جزيئية واحدة وتعرف بالايزومرات حيث تكون مختلفة في درجات الغليان والانصهار والخواص الفيزيائية والكيميائية.

$$H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-H$$

(ميثان)

هيدروكاربون مشبع

$$\begin{matrix} H & & H \\ & C=C & \\ H & & H \end{matrix}$$

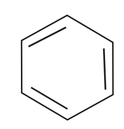
(اثيلين)

هيدروكاربون غير مشبع
اصرة مزدوجة

$$H-C\equiv C-H$$

(استيلين)

هيدروكاربون غير مشبع
اصرة ثلاثية



(بنزين)

هيدروكاربون غير مشبع
مركب اروماتي (حلقي)

مثال 7-1

ما الصيغتان البنائيتان للمركبين ن - بيوتان و 2 -مثيل بروبان(ايزو بيوتان) واللذان لهما نفس الصيغة الجزيئية C_4H_{10}.

الحل:

$$H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-H$$

ن - بيوتان

$$H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{|}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}-H \quad (\text{CH}_3 \text{ على ذرة الكاربون الوسطى: } H-\underset{|}{\overset{H}{C}}-H)$$

2 - مثيل بروبان

وكما هو متوقع فالمركبين مختلفين في خواصهما الفيزيائية والكيميائية على الرغم من كونهما يمتلكا نفس الصيغة الجزيئية.

تسمى المركبات العضوية كما تعرفت سابقاً حسب تسمية نظام الايوباك IUPAC ويمكن الاستعانة بالجدول (7 - 1) لهذا الغرض.

تمرين 7-1

اكتب جميع الصيغ التركيبية للمركب C_5H_{12} مع تسميتها.

الجدول 7 - 1

اختلاف تسمية الالكانات والالكينات والالكاينات

عدد ذرات الكاربون	المقطع اللاتيني	الكان (ان)	الكين (ين)	الكاين (اين)
C1	ميث	ميثان	-	-
C2	إيث	إيثان	إيثين	إيثاين
C3	بروب	بروبان	بروبين	بروباين
C4	بيوت	بيوتان	بيوتين	بيوتاين
C5	بنت	بنتان	بنتين	بنتاين
C6	هكس	هكسان	هكسين	هكساين
C7	هبت	هبتان	هبتين	هبتاين
C8	اوكت	اوكتان	اوكتين	اوكتاين
C9	نون	نونان	نونين	نوناين
C10	ديك	ديكان	ديكين	ديكاين

مثال 7-2

ما اسم كل من المركبات التالية وفق نظام IUPAC :

(1)
$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}}-\underset{\underset{CH_2}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$$

(2)
$$CH_3-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_3$$

(3)
$${}^{1}CH_2={}^{2}\underset{\underset{{}^{3}CH_2-{}^{4}CH_3}{|}}{C}-CH_3$$

الحل:

1) 3 - اثيل - 2 مثيل بنتان

2) 2، 4، 4 - ثلاثي مثيل هكسان

3) 2 - مثيل - 1 - بيوتين

ان كل مركب هيدروكاربوني عضوي لا بد وان يحتوي على عنصري الكاربون والهيدروجين بشكل اساسي، إلا ان هناك عدد كبير من المركبات العضوية تحتوي على عناصر أخرى مثل الاوكسجين والنتروجين والهالوجين والكبريت وغيرها . فما أنواع هذه المركبات؟ وما أهم خصائصها؟ وما العلاقة بينها وبين الهيدروكاربونات؟

ان وجود أي من العناصر غير الكاربون والهيدروجين في المركب العضوي يكسبه بعض الصفات التي تميزه عن المركبات التي تخلو من ذلك العنصر. وقد اصطلح على العنصر او مجموعة العناصر التي تكسب المركب العضوي صفات خاصة بالمجاميع الوظيفية أو المجاميع الفعالة (المميزة).

تمرين 7-2

اكتب اسماء المركبات التالية حسب نظام ايوباك (IUPAC) .

(1) $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-C\equiv C-H$

(2) $CH_3-CH(CH_3)-CH=CH-CH(CH_3)-CH_3$

(3) $CH_3-C(CH_3)_2-CH_3$

فالمجموعة الوظيفية (الفعالة) هي ذرة أو مجموعة ذرات ترتبط بذرة الكاربون في المركبات العضوية فتكسب هذه المركبات صفات كيميائية وفيزيائية متماثلة تميزها عن غيرها من المركبات العضوية. والجدول (7 - 2) يبين المجاميع الوظيفية في المركبات العضوية والتي سنتناول بعضها بالتفصيل.

الجدول 7 - 2 المجاميع الوظيفية في المركبات العضوية

اسم المركب	الصيغة العامة	المجموعة الفعالة (الوظيفية)	مقطع التسمية	القانون العام	مثال
هاليدات الالكيل	$R-X$ $X = (Cl, Br, I)$	$-X$	يل	$C_nH_{2n+1}X$	CH_3Br بروميد المثيل
الكحولات	$R-OH$	$-OH$	ول	$C_nH_{2n+2}O$	CH_3CH_2-OH ايثانول
الايثرات	$R-O-R'$	$-OR'$ الكوكسيد	إيثر	$C_nH_{2n+2}O$	CH_3-O-CH_3 ثنائي مثيل ايثر
الالديهايدات	$R-C(=O)-H$	$-C(=O)-$ الكاربونيل	آل	$C_nH_{2n}O$	$CH_3-C(=O)-H$ ايثانال
الكيتونات	$R-C(=O)-R'$	$-C(=O)-$ الكاربونيل	ون	$C_nH_{2n}O$	$CH_3-C(=O)-CH_3$ بروبانون
الحوامض الكاربوكسيلية	$R-C(=O)-OH$	$-C(=O)-O-H$ الكاربوكسيل	ويك	$C_nH_{2n}O_2$	$CH_3-C(=O)-OH$ حامض الايثانويك
الاسترات	$R-C(=O)-OR'$	$-C(=O)-OR'$ استر	اسم الالكيل + وات	$C_nH_{2n}O_2$	$CH_3-C(=O)-OCH_3$ مثيل ايثانوات
الامينات	$R-NH-H$ اولي $R-NH-R'$ ثانوي $R-N(R'')-R'$ ثالثي	$-NH_2$	امين	$C_nH_{2n+3}N$	$CH_3CH_2-NH_2$ اثيل امين

7 - 2 هاليدات الالكيل Alkyl Halides

تعرفت من دراستك السابقة الى مجاميع الالكيل وهي ما ينتج عند حذف ذرة هيدروجين من الالكان . والجدول (7 – 3) يبين بعض مجاميع الالكيل المشتقة من بعض الالكانات .

$$(R-H) \xrightarrow{H-} R-$$

الكان ← الكيل

الجدول 7 – 3

بعض مجاميع الالكيل المشتقة من بعض الالكانات .

اسم الالكان	صيغته	مجموعة الالكيل المشتقة منه	اسم المجموعة
ميثان	CH_4	CH_3-	مثيل
ايثان	C_2H_6	C_2H_5-	اثيل
بروبان	C_3H_8	$CH_3-CH_2-CH_2-$	ن – بروبيل
بروبان	C_3H_8	$CH_3-\underset{\vert}{CH}-CH_3$	ايزو – بروبيل

عندما ترتبط بمجموعة الالكيل (– R) ذرة هالوجين (– X) ، فان المواد الناتجة من هذا النوع من التآصر تدعى بهاليدات الالكيل وهذه المركبات ناتجة من احلال ذرة هالوجين محل ذرة هيدروجين في الالكانات ، لذلك تعد من مشتقات الالكانات .

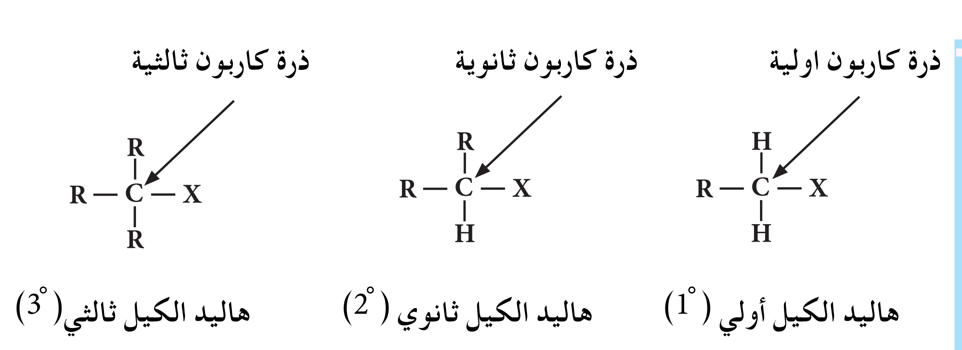
والمجموعة الوظيفية (الفعالة) فيها هي $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-X$ او $R-X$ ، حيث R = مجموعة الكيل ، X = I , Br , Cl ذرة هالوجين ، ومن امثلتها :

$$H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{H}{C}}-Br \qquad\qquad H-\overset{H}{\underset{H}{C}}-Cl$$

بروميد الاثيل
Ethyl bromide

كلوريد المثيل
Methyl chloride

تصنف هاليدات الالكيل الى هاليدات الكيل أولية (1°) وثانوية (2°) وثالثية (3°) بالاعتماد على ذرة الكاربون التي تحمل ذرة الهالوجين فيما اذا كانت أولية أو ثانوية أو ثالثية وكما هو مبين في ادناه .



وهناك هاليدات الكيل اخرى يتم فيها استبدال اكثر من ذرة هيدروجين بذرات هالوجين وقد تكون على نفس الذرة او على ذرات مختلفة :

انتبه !

ان **mono** تعني احادي
و **primary** (1°) تعني اولي
و **di** تعني ثنائي
و **secondary** (2°) تعني ثانوي
بينما **tri** تعني ثلاثي
و **tertiary** (3°) تعني ثالثي

$$H-\underset{H}{\overset{Cl}{C}}-Cl$$

ثنائي كلورو ميثان

dichloromethane

$$H-\underset{Cl}{\overset{Cl}{C}}-Cl$$

ثلاثي كلورو ميثان (كلوروفورم)

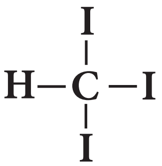
trichloromethane

chloroform

$$Cl-\underset{Cl}{\overset{Cl}{C}}-Cl$$

رباعي كلورو ميثان (رابع كلوريد الكاربون)

tetrachloromethane



ثلاثي يودو ميثان (ايودوفورم)

Triiodomethane

Iodoform

$$H-\underset{H}{\overset{Br}{C}}-\underset{H}{\overset{Br}{C}}-H$$

1 ، 2 –ثنائي برومو ايثان

1,2 dibromoethane

7 - 2 - 1 تسمية هاليدات الالكيل

تسمى هاليدات الالكيل حسب الطريقة النظامية (ايوباك **IUPAC**)، وتتبع في ذلك الخطوات الاتية :

1 – يتم اختيار أطول سلسلة مستمرة لذرات الكاربون تحتوي ذرة هالوجين، ثم نرقمها من الطرف الاقرب لذرة الكاربون الحاملة لذرة الهالوجين حيث تأخذ اصغر الارقام.

2 – يكتب اسم المركب بوضع رقم يحدد موقع ذرة الكاربون المرتبطة بذرة الهالوجين، ثم علامة (–) ثم كتابة اسم الهالوجين مع اضافة حرف الواو الى نهايته (كلورو، برومو، يودو) ، ثم وضع علامة (–) قبل ذرة الهالوجين الاخرى عند وجودها وهكذا مع باقي ذرات الهالوجين في المركب ان وجدت ويراعى في تسلسل كتابة اسماء ذرات الهالوجين المختلفة عند وجودها في نفس المركب الابجدية فالبروم يسبق الكلور ثم اليود. من الامثلة على ذلك ما هو موضح في الجدول 7–4.

الجدول 7 – 4 الاسماء النظامية لبعض هاليدات الالكيل.

المركب	الاسم النظامي
$^{4}CH_3-^{3}CH_2-^{2}\overset{Cl}{CH}-^{1}CH_3$	2 – كلورو بيوتان **2–chlorobutane**
$^{3}CH_3-^{2}\underset{Br}{\overset{Br}{C}}-^{1}CH_3$	2،2 – ثنائي برومو بروبان **2,2–dibromopropane**
$^{4}CH_3-^{3}\underset{H}{\overset{Cl}{C}}-^{2}\underset{H}{\overset{Br}{C}}-^{1}CH_3$	2 – برومو – 3 – كلورو بيوتان **2–bromo–3–chlorobutane**
$^{4}CH_3-^{3}\overset{CH_3}{CH}-^{2}CH_2-^{1}CH_2-Br$	1 – برومو – 3 – مثيل بيوتان **1–bromo–3–methylbutane**

انتبه !

عند كتابة اسماء المركبات يراعى عدم وضع فراغات ضمن التسمية وكما هو ملاحظ عند كتابة اسماء المركبات باللغة الانكليزية، ولكن ولاجل السهولة تم وضع فراغات عند كتابة الاسماء نفسها باللغة العربية.

7 - 2 - 2 تحضير هاليدات الالكيل

هناك طرائق مختبرية وصناعية متعددة لتحضير هاليدات الالكيل وسنقتصر على طريقة مختبرية واحدة وهي :

اضافة هاليد الهيدروجين الى الالكين

عند تفاعل هاليد الهيدروجين HX والذي يشمل (HBr و HCl و HI) مع الالكين ستضاف ذرة الهيدروجين الى احدى ذرتي كاربون الاصرة المزدوجة وذرة الهالوجين الى ذرة كاربون الاصرة المزدوجة الاخرى لينتج عن ذلك هاليد الالكيل، ويعتبر هذا التفاعل من تفاعلات الاضافة الالكتروفيلية (الباحثة عن الالكترونات). يحصل هذا النوع من التفاعلات في المركبات التي تحتوي على أواصر كاربون - كاربون مزدوجة وثلاثية. ومن امثلة ذلك اضافة بروميد الهيدروجين الى الاثيلين والى 2 - بيوتين:

$$\underset{\text{الاثيلين}}{CH_2{=}CH_2} + HBr \longrightarrow \underset{\text{بروموايثان}}{\underset{H}{CH_2}{-}\underset{Br}{CH_2}}$$

$$\underset{\text{2 - بيوتين}}{CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3} + HBr \longrightarrow \underset{\text{2 - برومو بيوتان}}{CH_3{-}\overset{Br}{CH}{-}CH_2{-}CH_3}$$

وتتم ميكانيكية التفاعل حسب الخطوات الاتية:

1 - بروميد الهيدروجين يعطي بروتون (H^+) وأيون البروميد السالب (Br^-).

$$H{-}Br \longrightarrow \underset{\text{الكتروفيل}}{H^+} + \underset{\text{نيوكليوفيل}}{Br^-}$$

2 - يضاف البروتون (الايون الموجب) (الالكتروفيل) الى الآصرة المزدوجة للاثيلين ليعطي أيون الكاربونيوم (Carbonium ion)

$$H^+ + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CH_3{-}\overset{\oplus}{C}H_2$$

carbonium ion

أيون الكاربونيوم

3 - يهاجم أيون البروميد السالب (الذي يسلك سلوك نيوكليوفيل) أيون الكاربونيوم (الذي يسلك سلوك الكتروفيل) ليعطي ناتج الاضافة هاليد الالكيل هو برومو ايثان.

$$CH_3{-}\overset{\oplus}{C}H_2 + Br^{\ominus} \longrightarrow \underset{\text{برومو ايثان}}{CH_3CH_2{-}Br}$$

تمرين 7-3

1 - ارسم الصيغة البنائية لكل مما يأتي:

أ - 1،1 - ثنائي كلورو ايثان

ب - 2 - برومو - 2 - يودو هكسان

ج - 2 - يودو - 2 - مثيل بيوتان

2 - اكتب الاسم النظامي لكل مما يأتي:

أ - $CHCl_3$

ب - $\underset{Br}{CH_2}{-}\underset{Cl}{CH}{-}CH_3$

ملاحظة

ميكانيكيات التفاعل اينما وجدت للاطلاع فقط.

انتبه !

النيوكليوفيل هو كاشف باحث عن النواة لانه غني بالالكترونات (تمتلك مزدوج واحد او اكثر من الالكترونات) غير المتآصرة.

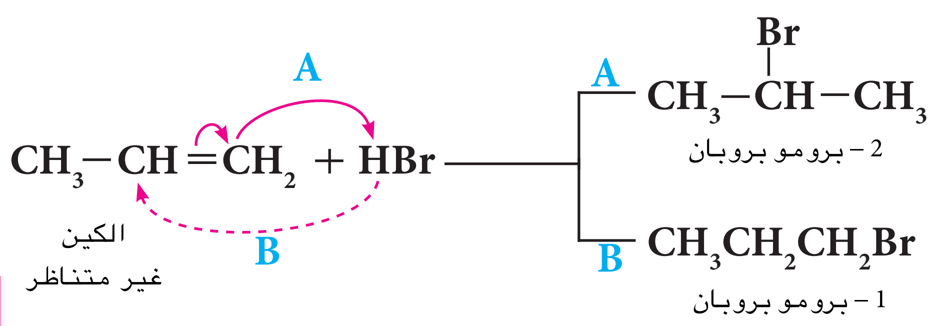
الالكتروفيل هو كاشف باحث عن الالكترون (فقير بالالكترونات) لانه يمتلك اوربيتال فارغ مهيأ لاستقبال مزدوج الكتروني.

وهذه الخطوات تحصل لجميع الالكينات المتناظرة (التي تكون متشابهة على طرفي الآصرة المزدوجة) فيكون الناتج هو نفسه لعدم اهمية موقع اضافة ذرة الهيدروجين وذرة الهاليد حيث انها في النهاية سوف تنتج نفس المركب وكما هو موضح في ادناه.

$$CH_2{=}CH_2 + HBr \longrightarrow BrCH_2CH_3$$

$$CH_2{=}CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3CH_2Br$$

اما في حال كون الالكين غير متناظر (لا يكون المركب متشابه على طرفي الاصرة المزدوجة). تتم الميكانيكية حسب قاعدة ماركوفينيكوف.



تمرين 7-4

اكتب تفاعل اضافة HCl مرة الى 1- بيوتين واخرى الى 2- بيوتين.

وهنا يكون التفاعل (حسب قاعدة ماركوفينيكوف) هو التفاعل A والناتج الرئيسي هو 2 - برومو بروبان وليس 1 - برومو بروبان.

بعد دراسة العديد من التفاعلات من هذا النوع. وضع العالم الروسي فالديمر ماركوفينيكوف (**Valdimir Markovnikov**) قاعدته التي تنص:

عند اضافة الكاشف غير المتناظر الى مركبات الآصرة المزدوجة غير المتناظرة فأن أيون الهيدروجين (الأيون الموجب) من الكاشف يضاف الى ذرة كاربون الآصرة المزدوجة التي تحمل العدد الاكبر من ذرات الهيدروجين وتكوين ايون الكاربونيوم الاكثر استقراراً.

ان أيون الكاربونيوم الثالثي (3°) اكثر استقراراً من أيون الكاربونيوم الثانوي (2°) والاخير اكثر استقراراً من ايون الكاربونيوم الاولي (1°). وفي المثال السابق للبروبين يكون الناتج A هو الاكثر تكون لأنه أكثر استقراراً.

وكما في المثال الاتي:

$$H{-}Br \longrightarrow H^+ + Br^-$$

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + H^+ \longrightarrow \begin{cases} CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}CH_3 & \text{ايون كاربونيوم اكثر استقراراً } (2^\circ) \\ CH_3CH_2\overset{+}{C}H_2 & \text{ايون كاربونيوم اقل استقراراً } (1^\circ) \end{cases}$$

$$\underset{\text{ايون كاربونيوم ثانوي}}{CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}CH_3} + Br^- \longrightarrow \underset{\text{2 - برومو بروبان}}{CH_3{-}\underset{}{\overset{Br}{\overset{|}{C}H}}{-}CH_3}$$

مثال 7-3

حضر كل مما يأتي :

1) كلورو ايثان من الاثيلين.

2) 2 - يودو بروبان من البروبين.

الحــــل :

$$1)\quad CH_2{=}CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}Cl$$

اثيلين ← كلورو ايثان

$$2)\quad CH_3{-}CH{=}CH_2 + HI \longrightarrow CH_3{-}\underset{\large I}{\underset{|}{C}}H{-}CH_3$$

بروبين ← 2 - يودو بروبان

تمرين 7-5

اكتب المعادلة الكيميائية التي تحقق التفاعلات الاتية :

1 - تحضير (2 - برومو بيوتان) من الالكين المناسب.

2 - اضافة حامض الهيدروكلوريك HCl الى (2 - مثيل بروبين).

7 - 2 - 3 خواص هاليدات الالكيل

1 - الخواص الفيزيائية

هاليدات الالكيل CH_3Cl و CH_3Br و CH_3CH_2Cl هي غازات في درجة حرارة الغرفة، وهاليدات الالكيل الاخرى فهي سوائل عديمة اللون الى غاية C_{18} ، اما الهاليدات التي تتكون من اكثر من ثمانية عشر ذرة كاربون (C_{18}) فهي مواد صلبة عديمة اللون. لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية ويرجع ذلك لعدم قابليتها على تكوين اواصر هيدروجينية مع الماء.

2 - الخواص الكيميائية

تكون الاصرة بين ذرتي الكاربون والهالوجين في هاليدات الالكيل ذات صفة قطبية بسبب الكهرسلبية العالية لذرة الهالوجين نسبة الى الكهرسلبية لذرة الكاربون، وتختلف قطبية هذه الاصرة بحسب نوع ذرة الهالوجين ففي حالة اليود يكون الاستقطاب ضعيف جداً. لكن استقطاب الاصرة يكون كبيرا في هذه المركبات، لهذا تكون ذرة الكاربون المرتبطة بذرة هالوجين هدفاً جيداً للاضافة من قبل النيوكليوفيل (كواشف باحثة عن النواة) وتعتبر تفاعلات التعويض النيوكليوفيلية من اكثر تفاعلات هاليدات الالكيل اهمية :

$$\overset{-}{Nu}{:} + R{-}\underset{H}{\overset{H}{C}}{}^{\delta+}{-}X^{\delta-} \longrightarrow R{-}\underset{H}{\overset{H}{C}}{-}Nu + \overset{-}{X}{:}$$

نيوكليوفيل — هاليد الكيل — ناتج التعويض — مجموعة مغادرة

هل تعلم

انه يمكن استخدام بعض هاليدات الالكيل كرباعي كلوريد الكاربون CCl_4 في عمليات اطفاء الحريق. لارتفاع كثافته فيكون طبقة عازلة لاخماد الحريق. لكن قل استخدامه لما يسببه من تلوث. وتستخدم هاليدات الالكيل ايضاً في صناعة المبيدات الحشرية التي ترش بها النباتات المصابة ببعض الآفات مثل مركب D.D.T . لكن البعض منها منع استخدامه لخطورته على الحياة.

D.D.T

ومن تفاعلات التعويض النيوكليوفيلية :

أ - تفاعل هاليد الالكيل مع محلول مائي لهيدروكسيد البوتاسيوم KOH :

وهنا التفاعل يعطي الكحولات حيث يتم تعويض (استبدال) ذرة الهالوجين بمجموعة الهيدروكسيل ($-OH$) وحسب المعادلات الاتية :

$$\underset{\text{يودو ميثان}}{CH_3I} + KOH \xrightarrow[\Delta]{H_2O} \underset{\text{كحول ميثانول}}{CH_3OH} + KI$$

$$\underset{\text{برومو ايثان}}{CH_3CH_2Br} + KOH \xrightarrow[\Delta]{H_2O} \underset{\text{كحول ايثانول}}{CH_3CH_2OH} + KBr$$

ب - تفاعل هاليدات الالكيل مع KOH الكحولي:

يتفاعل هاليد الالكيل مع محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي لانتاج الالكين. يتضمن هذا التفاعل حذف جزيء HX من هاليدات الالكيل. وهي احدى طرائق تحضير الالكينات مثال ذلك :

$$\underset{\text{برومو ايثان}}{\overset{H\quad\ Br}{CH_2-CH_2}} + KOH \xrightarrow[\Delta]{C_2H_5OH} \underset{\text{اثيلين}}{CH_2=CH_2} + KBr + H_2O$$

$$\underset{\text{برومو بروبان}}{CH_3CH_2CH_2-Br} + KOH \xrightarrow[\Delta]{C_2H_5OH} \underset{\text{بروبين}}{CH_3CH=CH_2} + KBr + H_2O$$

ج - التفاعل مع فلز المغنيسيوم

تتفاعل هاليدات الالكيل مع فلز المغنيسيوم Mg في وسط من الايثر الجاف (الخالي من الرطوبة) لتنتج كاشف كرينيارد والذي تحضر منه الالكانات (كما مر بك سابقاً). ومثال ذلك :

$$\underset{\text{يودو ميثان}}{CH_3I} + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} \underset{\text{يوديد مغنيسيوم المثيل}}{CH_3MgI}$$

(كاشف كرينيارد)

$$\underset{\text{برومو ايثان}}{CH_3CH_2Br} + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} \underset{\text{بروميد مغنيسيوم الاثيل}}{CH_3CH_2MgBr}$$

(كاشف كرينيارد)

تمرين 7-6

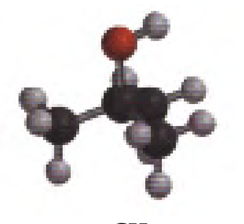
وضح بالمعادلة الكيميائية ماذا يحدث عند مفاعلة:

1 - محلول هيدروكسيد البوتاسيوم KOH في محلولها المائي مع 2 - كلورو - 2 - مثيل بروبان.

2 - محلول هيدروكسيد البوتاسيوم KOH الكحولي مع 1 - برومو - 3 - اثيل بنتان.

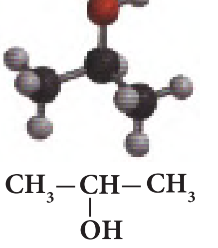
3 - 7 الكحولات

مركبات هيدروكاربونية تكون فيها مجموعة هيدروكسيل مرتبطة بذرة كاربون مشبعة، وتعتبر (OH-) المجموعة الوظيفية (الفعالة) في هذه المركبات، وصيغتها العامة هي R - OH وقانونها العام $(C_nH_{2n+2}O)$.
تدعى الكحولات التي تحتوي مجموعة هيدروكسيل واحدة الكحولات الاحادية وقد مر ذكرها في المراحل الدراسية السابقة وهي الانواع الاكثر شيوعاً مثل :



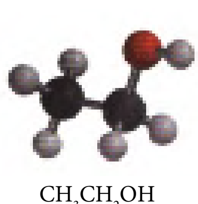
$CH_3-C(CH_3)_2-OH$

2 - مثيل - 2- بروبانول



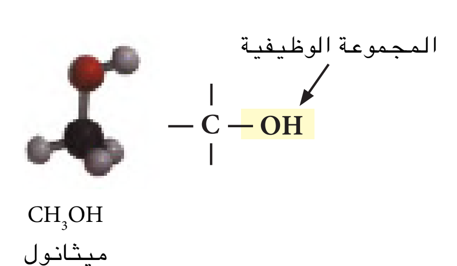
$CH_3-CH(OH)-CH_3$

2 - بروبانول



CH_3CH_2OH

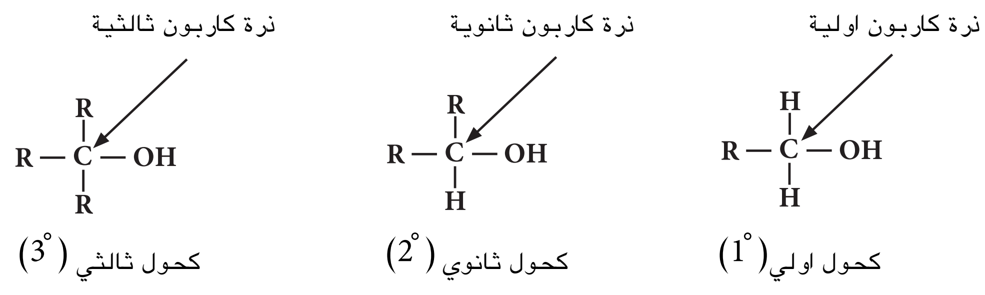
ايثانول



CH_3OH

ميثانول

وتصنف الكحولات حسب ارتباط مجموعة الهيدروكسيل بذرة الكاربون اذا كانت أولية فالكحول أولي (1°) واذا كانت ذرة الكاربون ثانوية فالكحول ثانوي (2°) والثالثية فالكحول ثالثي (3°) .



كحول ثالثي (3°) كحول ثانوي (2°) كحول اولي (1°)

7 - 3 - 1 تسمية الكحولات

تسمى الكحولات حسب الطريقة النظامية الايوباك **IUPAC** ، وتتبع الخطوات الاتية :

1 – اختيار اطول سلسلة كاربونية مستمرة تحتوي مجموعة الهيدروكسيل، وترقيمها من الطرف الاقرب اليها لكي تأخذ ذرة الكاربون الحاملة لمجموعة الهيدروكسيل اصغر رقم.

2 – تكون التسمية بالاعتماد على عدد ذرات كاربون السلسلة المختارة حيث يتم اعطاء اسم الالكان المقابل واضافة المقطع (ول).

3 – تحديد عدد التفرعات والمجاميع المعوضة الاخرى وموقعها في السلسلة ان وجدت كما في الامثلة الاتية:

$$CH_3-CH_2-CH_2-OH$$

1 – بروبانول

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-\overset{\overset{OH}{|}}{CH}-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$$

4،2،2 – ثلاثي مثيل – 3 – بنتانول

$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-OH$$

2 – بروبانول

$$Cl-CH_2-CH_2-CH_2-OH$$

3 – كلورو – 1 – بروبانول

7 - 3 - 2 تحضير الكحولات

هناك طرائق مختبرية وصناعية متعددة لتحضير الكحولات وسنقتصر على طريقة مختبرية واحدة وهي:

اضافة جزيء ماء الى الالكين

تحصل عملية اضافة جزيء ماء الى الالكين بوجود حامض الكبريتيك المركز الساخن كعامل مساعد، حيث يتفاعل حامض الكبريتيك مع الالكين في بداية التفاعل ليكون كبريتات الالكيل الهيدروجينية (حسب قاعدة ماركوفينيكوف عند الاضافة) وهذه بدورها تتحلل مائياً لتعطي الكحول المقابل واعادة تكوين حامض الكبريتيك :

هل تعلم

ان هناك انواع اخرى من الكحولات شائعة الاستعمال منها الكحولات الثنائية الهيدروكسيل والتي تحتوي مجموعتي هيدروكسيل كالاثيلين كلايكول أو ثلاثية الهيدروكسيل كالكلسرين والتي صيغها التركيبية كالاتي:

$$\begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array}$$

اثيلين كلايكول
(ثنائي الهيدروكسيل)

$$\begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH\ -OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array}$$

الكلسرين
(ثلاثي الهيدروكسيل)

تمرين 7-7

أ – اكتب الاسم النظامي لكل من المركبات الاتية:

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 \qquad CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-OH$$

$$CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$$

ب – اكتب الصيغة البنائية لكل مما يأتي:

1) 2 – مثيل – 2 – هكسانول

2) 2،2 – ثنائي مثيل – 1 – بيوتانول

3) 3 – مثيل – 3 – بنتانول

$$CH_3-CH=CH_2 + H-OH \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} CH_3-\underset{}{\overset{OH}{\overset{|}{C}H}}-CH_3$$

1 – بروبين   2 – بروبانول

وحسب ميكانيكية التفاعل الاتية :

$$CH_3-CH=CH_2 + \overset{+}{H}\overset{-}{O}SO_3H \xrightarrow{\Delta} CH_3-\overset{OSO_3H}{\overset{|}{C}H}-CH_3$$

1 – بروبين   مركز   كبريتات الايزو بروبيل الهيدروجينية

$$CH_3-\overset{OSO_3H}{\overset{|}{C}H}-CH_3 + \overset{H}{\overset{|}{O}}-H \xrightarrow{\Delta} CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{C}H}-CH_3 + H_2SO_4$$

2 – بروبانول   مخفف

انتبه !

تحل مجموعة OH^- محل مجموعة OSO_3H^- الموجودة في المركب الوسطي لان الاولى اكثر قاعدية واكبر تركيزاً من الثانية. وتعتبر عملية التحضير هذه الطريقة العامة التجارية لتحضير الكحولات.

مثال 7–4

ما هي الصيغ البنائية المحتملة للكحولات ذوات الكتلة المولية $74\ g/mol$؟ علماً ان الكتل الذرية للذرات كالاتي $H = 1$, $C = 12$, $O = 16$

الحــل :

القانون العام للكحولات ($C_nH_{2n+2}O$)

$$C_nH_{2n+2}O = (n \times 12) + [(2n+2) \times 1] + (1 \times 16)$$

$$C_nH_{2n+2}O = 12n + 2n + 2 + 16 = 74\ g/mol$$

$$14n = 74 - 18 \Rightarrow n = 4$$

لذا فالكحول هو $C_4H_{10}O$ والصيغ البنائية المحتملة لها هي :

$$CH_3CH_2CH_2CH_2-OH$$

1 – بيوتانول (1°)

كحول اولي (1°)

$$CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}-CH_2-OH$$

2 – مثيل – 1 – بروبانول

كحول اولي (1°)

$$CH_3CH_2\overset{OH}{\overset{|}{C}H}-CH_3$$

2 – بيوتانول (2°)

كحول ثانوي (2°)

$$CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$$

2 – مثيل – 2 – بروبانول (3°)

كحول ثالثي (3°)

تمرين 7–8

اكتب الصيغ البنائية المحتملة لخمسة متجانسات للكحولات ذوات الكتل المولية $88\ g/mol$؟

تمرين 7–9

حضر :

1) 2 – بيوتانول من 1 – بيوتين

2) الايثانول من الاثيلين

7 - 3 - 3 خواص الكحولات

1 – الخواص الفيزيائية

تمتاز الكحولات ذات الكتل المولية الصغيرة بانها سوائل ذات سمية، عديمة اللون وذات رائحة مميزة، وتكون درجات غليان الكحولات عالية جداً نسبة الى الالكانات المقابلة لها. ويعود السبب الى قابلية الكحولات على تكوين اواصر هيدروجينية بينية بين جزيئاتها، [الشكل (7 – 1)]. كما تمتزج الكحولات من ($C_1 - C_3$) بشكل تام مع الماء بسبب قابلية جزيئاتها على تكوين اواصر هيدروجينية مع جزيئات الماء.

$$\overset{\delta^+}{H}-\underset{R}{\overset{\delta^-}{O}}\cdots\overset{\delta^+}{H}-\underset{R}{\overset{\delta^-}{O}}\cdots\overset{\delta^+}{H}-\underset{R}{\overset{\delta^-}{O}}$$

(أ)

$$\overset{\delta^+}{H}-\underset{H}{\overset{\delta^-}{O}}\cdots\overset{\delta^+}{H}-\underset{R}{\overset{\delta^-}{O}}\cdots\overset{\delta^+}{H}-\underset{H}{\overset{\delta^-}{O}}$$

(ب)

الشكل 7–1
أ – الاواصر الهيدروجينية بين جزيئات الكحول ب – الاواصر الهيدروجينية بين جزيئات الماء والكحول.

2 – الخواص الكيميائية:

الكحولات مركبات فعالة، تتفاعل مع الكواشف الايونية والقطبية وكما مبين في الامثلة التالية:

أ – تتفاعل الكحولات مع فلز الصوديوم أو البوتاسيوم مكونة الكوكسيدات مع تحرر غاز الهيدروجين

$$2CH_3CH_2OH + 2Na \longrightarrow 2CH_3CH_2O^-Na^+ + H_2\uparrow$$

الايثانول ← ايثوكسيد الصوديوم

ب – تتفاعل الكحولات مع ثلاثي كلوريد الفسفور (PCl_3) وخماسي كلوريد الفسفور (PCl_5) لتكون هاليد الالكيل كما مبين في ادناه:

$$CH_3CH_2-OH + PCl_5 \xrightarrow{\text{بيريدين}} CH_3CH_2-Cl + POCl_3 + HCl$$

الايثانول ← كلورو ايثان

$$3CH_3-OH + PCl_3 \xrightarrow{\text{بيريدين}} 3CH_3-Cl + H_3PO_3$$

الميثانول ← كلورو ميثان

انتبه !
لا تصنف مجموعة OH الكحولية ضمن القواعد القوية لانها لا تتأين لتعطي ايون الهيدروكسيد.

ج – التفاعل مع هاليد الهيدروجين

تتفاعل الكحولات مع هاليد الهيدروجين HX لتكوين هاليدات الالكيل المقابلة.

$$CH_3\underset{}{\overset{OH}{\overset{|}{C}H}}-CH_3 + HCl \longrightarrow CH_3\overset{Cl}{\overset{|}{C}H}-CH_3 + H_2O$$

2– بروبانول ← 2– كلورو بروبان

يكون هذا التفاعل سريعاً للكحولات الثالثية وخصوصاً عند استعمال حامض الهيدروكلوريك المركز، لكن تفاعل الكحولات الاولية والثانوية يكون بطيئاً.
كما وتعتمد سرعة التفاعل على نوع هاليد الهيدروجين وكما يأتي :

$$HI > HBr > HCl$$

يستعمل التفاعل مع كلوريد الهيدروجين بوجود كلوريد الزنك كعامل مساعد ويدعى هذا المزيج بكاشف لوكاس (محلول كلوريد الزنك المذاب في حامض الهيدروكلوريك المركز) للتمييز بين الكحولات الاولية والثانوية والثالثية حيث تتفاعل الكحولات الثالثية مباشرة مع هذا الكاشف مكونة عكرة في المحلول نتيجة لتكون هاليد الالكيل غير الذائب في وسط التفاعل واما الكحولات الثانوية فيستغرق تفاعلها مع كاشف لوكاس (وتكون عكرة في المحلول) عادة حوالي 5 دقائق ، بينما لاتتفاعل الكحولات الاولية مع هذا الكاشف عند درجة حرارة الغرفة.

مثال 7 - 5

ميز كيميائياً بين 1- بروبانول و 2- بروبانول و 2- مثيل- 2- بروبانول

الحـــل :

يمكن التمييز بينهما باستخدام كاشف لوكاس $ZnCl_2/HCl$ اللامائي، حيث يتفاعل مع 2 - بروبانول (كحول ثانوي) بعد 5 دقائق حيث يكون طبقة من 2 - كلورو بروبان ، اما 1 - بروبانول (كحول اولي) فلا يتفاعل مع كاشف لوكاس. اما 2 - مثيل - 2 بروبانول (كحول ثالثي) فتفاعله يكون مباشرة.

$$CH_3-CH_2-CH_2-OH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} N.R$$

1 - بروبانول

$$CH_3-\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}}-OH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}-Cl + H_2O$$

2 - بروبانول ⟶ 2 - كلورو بروبان

$$CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-OH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-Cl + H_2O$$

2 - مثيل - 2 - بروبانول ⟶ 2 - كلورو - 2 - مثيل بروبان

مما تقدم يمكن القول انه يمكن التمييز بين الكحولات الاولية والثانوية والثالثية بواسطة كاشف لوكاس:

1 - تظهر عكرة في المحلول نتيجة لتكون هاليد الالكيل مباشرةً مع الكحول الثالثي (3°) .

2 - تظهر عكرة في المحلول بعد مرور 2 - 5 دقائق مع الكحول الثانوي (2°) .

3 - يبقى المحلول رائق لان الكحول الاولي (1°) لا يتفاعل مع كاشف لوكاس في درجة حرارة الغرفة لانه يحتاج الى حرارة عالية .

د - نزع جزيء الماء من الكحولات لتكوين الالكينات

يعامل كحول الاثيل مع حامض الكبريتيك المركز في درجة حرارة (170 °C) مكوناً الاثيلين .

$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[(170^\circ C)]{H_2SO_4 \text{ مركز}} CH_2=CH_2 + H_2O$$

الايثانول — اثيلين

الميكانيكية :

تتضمن ميكانيكية التفاعل اعلاه الخطوات الاتية :

1 - اضافة بروتون الى جزيء الكحول :

$$CH_3-CH_2-\ddot{O}-H + H^+ \longrightarrow CH_3-CH_2-\overset{\oplus}{\ddot{O}}(H)-H$$

2 - نزع او حذف جزيء ماء من المركب الوسطي اعلاه ليعطي ايون كاربونيوم الاكثر استقراراً :

$$CH_3-CH_2-\overset{\oplus}{\ddot{O}}(H)-H \longrightarrow CH_3-\overset{\oplus}{C}H_2 + H_2O$$

ايون كاربونيوم

3 - فقدان بروتون من أيون الكاربونيوم ليعطي الالكين :

$$H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{H}{C}}^{\oplus} \longrightarrow H-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-H + H^{\oplus}$$

اثيلين

تمرين 7 - 10

عند سحب جزيء ماء من 2 - بيوتانول يكون الناتج 2 - بيوتين وليس 1 - بيوتين ، علل ذلك .

تسحب مجموعة OH من ذرة الكاربون مع ذرة هيدروجين من ذرة الكاربون المجاورة لذرة الكاربون التي تحمل OH والتي تحمل اقل عدد من ذرات الهيدروجين وذلك وفق قاعدة ستيسيف للحذف التي تنص على ان الايون الموجب H^+ يسحب من ذرة الكاربون الحاملة اقل عدد من ذرات الهيدروجين المجاورة لذرة الكاربون التي يسحب منها الايون السالب .



هـ - الاكسدة

يمكن اكسدة الكحولات، حيث تعتمد طبيعة الناتج على نوع الكحول وظروف التفاعل. ومن العوامل المؤكسدة الاكثر استعمالاً هي مزيج مكون من $KMnO_4 / H_2SO_4$ أو $K_2Cr_2O_7 / H_2SO_4$ يعتبر هذا التفاعل كطريقة أخرى للتمييز بين انواع الكحولات حيث ان الكحولات الاولية (1°) تتأكسد اولاً الى الديهايدات ثم الى حامض كاربوكسيلي، وكما في المثال الاتي:

$$\underset{\text{كحول اولي}}{RCH_2OH} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{الديهايد}}{R-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-H} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{حامض عضوي}}{R-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-OH}$$

$$\underset{\text{كحول أولي (ايثانول)}}{CH_3CH_2OH} \xrightarrow[{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+} \underset{\text{الديهايد (ايثانال)}}{CH_3-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-H} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{حامض عضوي (حامض الايثانويك)}}{CH_3-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-OH}$$

اما الكحول الثانوي فانه يتأكسد الى الكيتون المقابل كما في الاتي

$$\underset{\text{2 - بروبانول (ثانوي)}}{CH_3-\overset{\overset{\large OH}{|}}{CH}-CH_3} \xrightarrow[{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+} \underset{\text{بروبانون (اسيتون)}}{CH_3-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-CH_3}$$

ولا تتأكسد الكحولات الثالثية بسبب استقرارية مركباتها لان ذرة الكاربون الحاملة لمجموعة **OH** الكحولية خالية من ذرة الهيدروجين.

$$\underset{\text{2 - مثيل - 2- بروبانول (ثالثي)}}{CH_3-\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{\underset{\underset{\large CH_3}{|}}{C}}-OH} \xrightarrow{K_2Cr_2O_7/H^+} NR$$

حيث **NR** من (**NO Reaction**) وتعني عدم حدوث تفاعل.

تمرين 7 - 11

ما ناتج الاكسدة التامة للمركبات الاتية:

1) 1 - بيوتانول
2) 2 - بيوتانول
3) 2 - مثيل - 2 - بروبانول

تمرين 7 - 12

مركب عضوي يحتوي على اربع ذرات كاربون يستجيب لكاشف لوكاس وعند اكسدته يعطي كيتون. اكتب التفاعلات اعلاه وما صيغته البنائية.

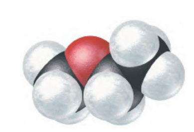
7 - 4 الايثرات Ethers

تمثل الصيغة العامة للايثرات ($R-O-R'$)، وقانونها العام يشبه القانون العام للكحولات وهو ($C_nH_{2n+2}O$). والايثرات مركبات عضوية تحتوي على ذرة اوكسجين مرتبطة بمجموعتي الكيل حيث يمكن ان تكون مجموعتي الالكيل متشابهة وبذلك تكون $R=R'$ وتكون الايثرات في هذه الحالة متناظرة او ان لا تكون مجموعتي الالكيل متشابهتين فتكون $R\neq R'$ وتكون الايثرات عندها غير متناظرة.

والمجموعة الوظيفية (الفعالة) في الايثرات هي مجموعة C – O – C


ايثر متناظر

CH_3-O-CH_3
ثنائي مثيل ايثر


ايثر غير متناظر

$CH_3-O-CH_2CH_3$
اثيل مثيل ايثر

7 - 4 - 1 تسمية الايثرات

تسمى الايثرات بإسم الكوكسي الكان وحسب الطريقة النظامية الايوباك IUPAC، وتتبع في التسمية الخطوات الاتية:

1 – نختار اطول سلسة من مجموعتي الالكيل (المجموعة الاكبر) المرتبطتان بذرة الاوكسجين ونعتبرها السلسلة الام (الاساس لاسم المركب) ومنها نشتق الاسم النهائي للمركب.

2 – نرقم السلسلة الام من الطرف الاقرب لذرة الكاربون المرتبطة بذرة الاوكسجين.

3 – نعتبر الفرع RO المتصل بالسلسلة الام تفرعاً يأخذ الاسم: الكوكسي بحسب نوع مجموعة الالكيل.

4 – نكتب موقع واسم التفرعات الاخرى ان وجدت، وعلى الصورة الاتية:

رقم التفرع – اسم التفرع – رقم الكاربون المتصل بالمجموعة RO – اسم المجموعة RO + اسم الالكان وفق اطول سلسلة

وفي ادناه بعض اسماء مجاميع (– RO) الكوكسي:

1) ميثوكسي – CH_3O

2) ايثوكسي – CH_3CH_2O

3) بروبوكسي – $CH_3CH_2CH_2O$

4) 2- بروبوكسي $CH_3-CH(CH_3)O-$

مثال 7 – 6

اكتب الاسم النظامي للمركبات الاتية:

الحل:

${}^{3}CH_3-{}^{2}CH(OCH_3)-{}^{1}CH_3$

2 – ميثوكسي بروبان

$CH_3O-{}^{1}CH_2-{}^{2}CH(Cl)-{}^{3}CH_3$

2 – كلورو ميثوكسي بروبان

${}^{1}CH_3-{}^{2}CH(OCH_2CH_3)-{}^{3}CH_2-{}^{4}CH_3$

2 – ايثوكسي بيوتان

تمرين 7 – 13

أ – اكتب الاسم النظامي لكل من المركبات الاتية:

CH_3-O-CH_3

$CH_3-O-C(CH_3)_2-CH_3$

ب – اكتب الصيغة البنائية لكل من المركبات الاتية:

1) 2،2 – ثنائي اثيل ميثوكسي هكسان

2) 2 – كلورو – 2 – مثيل بروبوكسي بنتان

7 - 4 - 2 تحضير الايثرات

هناك طرائق مختبرية وصناعية متعددة لتحضير الايثرات وسنقتصر على طريقة مختبرية واحدة وهي :

طريقة وليمسون

تحضر الايثرات بطريقة وليمسون (Williamson) نسبة الى العالم وليمسون حيث تتم مفاعلة فلز الصوديوم مع كحول مناسب لتكوين الكوكسيد الصوديوم المناسب ، وكما يأتي :

$$ROH + Na \longrightarrow \underset{\text{الكوكسيد الصوديوم}}{RONa} + \frac{1}{2} H_2$$

وبعد ذلك يتم مفاعلة الكوكسيد الصوديوم مع هاليد الالكيل المناسب لتكوين الايثر المطلوب

$$\underset{\text{الكوكسيد الصوديوم}}{R-ONa} + \underset{\text{هاليد الالكيل}}{R'-X} \longrightarrow \underset{\text{ايثر}}{ROR'} + NaX$$

تمرين 7 – 14

1 – اكتب معادلة تحضير ايثوكسي بيوتان، من الايثانول .

2 – اكمل نواتج التفاعل الاتي :

$$\underset{\text{بروموبروبان}}{CH_3CH_2CH_2-Br} + \underset{\text{ميثوكسيد الصوديوم}}{CH_3-ONa}$$

يمكن تحضير ميثوكسي ايثان او ايثوكسي ايثان من فلز الصوديوم مع الميثانول او الايثانول لتكوين ميثوكسيد الصوديوم وايثوكسيد الصوديوم ومن ثم مفاعلتهما مع برومو ايثان للحصول على الناتج المطلوب وكما مبين في المعادلات الاتية :

$$\underset{\text{ميثوكسيد الصوديوم}}{CH_3-ONa} + \underset{\text{برومو ايثان}}{C_2H_5-Br} \longrightarrow \underset{\text{ميثوكسي ايثان}}{CH_3OC_2H_5} + NaBr$$

$$\underset{\text{ايثوكسيد الصوديوم}}{C_2H_5-ONa} + \underset{\text{برومو ايثان}}{C_2H_5-Br} \longrightarrow \underset{\text{ايثوكسي ايثان}}{C_2H_5OC_2H_5} + NaBr$$

وهنا يجب الملاحظة انه في هذا النوع من التفاعلات يجب استخدام هاليد الكيل اولي، لان استخدام ثانوي اوثالثي في التفاعل يؤدي الى تكوين مركبات اخرى غير مرغوب فيها .

هل تعلم

ان تفاعل الايثرات مع اوكسجين الهواء يكون الايبوكسيدات، فعند تقطير الايثرات تتركز الايبوكسيدات في المادة المتبقية من التقطير ولذلك فعند نهاية عملية التقطير ترتفع درجة الحرارة فيؤدي ذلك الى انفجار المادة المتبقية من الايبوكسيد . لذلك يجب عدم تقطير الايثرات الى حد الجفاف (dryness) .

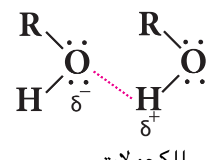
7 - 4 - 3 خواص الايثرات

1 – الخواص الفيزيائية

ان ميثوكسي ميثان وميثوكسي ايثان هي غازات في درجة الحرارة الاعتيادية بينما تكون معظم الايثرات الاخرى سوائل متطايرة بدرجة حرارة الغرفة لكونها تمتلك درجات غليان واطئة وهي قابلة للاشتعال بصورة كبيرة وتكون عديمة اللون تمتاز بروائح مقبولة . والايثرات تكون ذات درجات غليان اوطأ من تلك التي تكون للكحولات المناظرة لها وذلك بسبب عدم قدرة الايثرات على تكوين اواصر هيدروجينية بينية بين جزيئاتها، وهي ايضاً قليلة الذوبان في الماء بسبب عدم قابليتها على تكوين اواصر هيدروجينية مع جزيئات الماء عدا تلك التي تمتلك مجاميع الكيلية صغيرة فتكون ذائبة في الماء بشكل جزئي كما هو الحال في الكحولات اما الالكانات فلا تذوب في الماء وكما موضح في الامثلة الاتية :

الكحولات

تتكون اواصر هيدروجينية بين جزيئاته، درجة غليان عالية.



الايثرات

لا توجد آصرة هيدروجينية بين جزيئاته، فله درجة غليان اوطأ.

الالكانات

لا توجد آصرة هيدروجينية بين جزيئاته، فله درجة غليان اوطأ.

الكحولات

تنوب في الماء

ايثر

ينوب في الماء

الكان

لا ينوب في الماء

2 – الخواص الكيميائية

تعتبر الايثرات مركبات مستقرة الى حد ما، فهي لا تتفاعل مع القواعد ولا مع العوامل المؤكسدة او العوامل المختزلة ولا مع الفلزات الفعالة. تدخل الايثرات في التفاعلات الاتية:

أ – تتفاعل مع حامض الكبريتيك المخفف وبالتسخين لتعطي الكحولات:

$$CH_3CH_2\text{-}O\text{-}CH_2CH_3 + H_2O \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} 2CH_3CH_2OH$$

ايثوكسي ايثان ← كحول الايثانول

اما اذا تفاعلت مع حامض الكبريتيك المركز البارد أو HCl فانها تعطي املاح الاوكسونيوم حيث تهب الايثرات زوج من الالكترونات الى ايون الهيدروجين لتكوين هذه الاملاح والتي تكون ذائبة في المحلول المحمض.

ومن الممكن ان يعاد تكون الايثرات من معاملة املاح الاوكسونيوم مع الماء.

يستخدم هذا التفاعل للتمييز بين الايثرات والالكانات لكون الالكانات لا تتفاعل مع الحوامض المركزة. وكما في المثال الاتي:

$$CH_3-CH_2-\ddot{O}-CH_2-CH_3 + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{بارد}} \left[CH_3-CH_2-\overset{H}{\underset{\oplus}{O}}-CH_2-CH_3\right] HSO_4^-$$

ايثوكسي ايثان، مركز ← ملح الاوكسونيوم لايثوكسي ايثان

تمرين 7 – 15

كيف تميز كيميائياً بين ميثوكسي ميثان والايثان. معلومة: يمكن للطالب الاعتماد على تفاعل الايثرات مع الماء بوجود حامض الكبريتيك الساخن للتمييز بين هذين المركبين.

ب – التفاعل مع PCl_5

تتفاعل الايثرات مع خماسي كلوريد الفسفور PCl_5 لتعطي كلوريدات الالكيل.

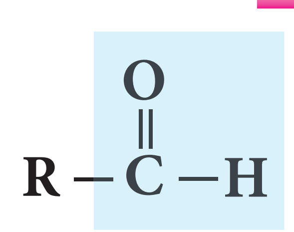
$$RO\text{-}R' + PCl_5 \xrightarrow{\Delta} R\text{-}Cl + R'\text{-}Cl + POCl_3$$

وعلى سبيل المثال:

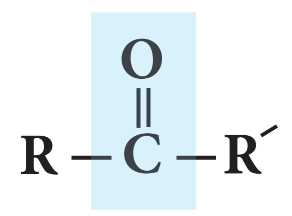
$$CH_3CH_2\text{-}O\text{-}CH_2CH_3 + PCl_5 \xrightarrow{\Delta} 2CH_3CH_2\text{-}Cl + POCl_3$$

ايثوكسي ايثان ← كلورو ايثان

تشترك الالديهايدات والكيتونات في مجموعة وظيفية واحدة هي مجموعة الكاربونيل والتي تتكون من ارتباط ذرة اوكسجين بذرة كاربون بآصرة مزدوجة $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ ولهذا اطلق على المركبات التي تحتوي على هذه المجموعة الفعالة بمركبات الكاربونيل، وقانونها العام $C_nH_{2n}O$ ترتبط في الالديهايدات ذرة كاربون الكاربونيل بذرة هيدروجين ومجموعة الكيل واحدة او ذرة هيدروجين اخرى، اما في الكيتونات فترتبط ذرة كاربون الكاربونيل بمجموعتي الكيل متشابهتين أو مختلفتين.



الصيغة العامة للالديهايدات



الصيغة العامة للكيتونات

7 - 5 - 1 تسمية الالديهايدات والكيتونات

تسمى الالديهايدات والكيتونات حسب الطريقة النظامية الايوباك IUPAC، وتتبع في التسمية الخطوات الاتية:

أ – تسمية الالديهايدات

1 – يبدأ بترقيم الالديهايد من ذرة كاربون الكاربونيل حيث تأخذ الرقم 1، ونستمر باتجاه اطول سلسلة كاربونية.

2 – تسمى الالديهايد بالاعتماد على اسم الالكان المقابل لعدد ذرات الكاربون واضافة المقطع (آل) الدال على مجموعة كاربونيل الالديهايد.

3 – تسمى التفرعات ان وجدت كما تعلمنا ذلك سابقاً.

لا حاجة لكتابة رقم موقع مجموعة الكاربونيل عند تسمية الالديهايدات بالطريقة النظامية وذلك لكونها في طرف السلسلة الكاربونية دائماً. كما في الامثلة الاتية:

$$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

ميثانال **Methanal**

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

ايثانال **Ethanal**

$$CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

بروبانال

propanal

$$CH_3\overset{Cl}{\overset{|}{C}}H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

2 – كلورو بروبانال

2 – chloropropanal

هل تعلم

الحلول المستخدم في إزالة بعض انواع الطلاء – كطلاء الاظافر مثلاً والذي يتميز برائحة قوية ومميزة، غالباً ما تتكون من مادة عضوية، تسمى الاسيتون (بروبانون) وهي ابسط الامثلة على الكيتونات.

هل تعلم

عند قيامك بعملية تشريح في مادة الاحياء لضفدع واحتجت عندها مادة لحفظ ذلك المخلوق فانك تستخدم محلولاً تغمره به، هذا الحلول هو الفورمالين الذي هو محلول مائي لمادة عضوية تسمى: الفورمالديهايد، يعتبر ابسط الامثلة على مركبات الالديهايدات.

ب – تسمية الكيتونات

نتبع نفس الخطوات السابقة لتسمية الالديهايدات :

1 – نختار اطول سلسلة من ذرات الكاربون ونرقم من الطرف الاقرب الى مجموعة كاربونيل الكيتون .

2 – نعطي الاسم للكيتون استناداً الى اسم الالكان المقابل واضافة المقطع (ون) الدال على مجموعة كاربونيل الكيتون .

3 – تسمى التفرعات مع موقعها كما تعلمنا ذلك سابقاً :

$$CH_3CH_2-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-CH_2CH_3 \qquad CH_3CH_2-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-CH_3 \qquad CH_3\underset{}{\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{C}H}-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-CH_3$$

3 – بنتانون   2 – بيوتانون   3 – مثيل – 2 – بيوتانون

3 – pentanone   **2 – butanone**   **3 – methyl – 2 butanone**

7 - 5 - 2 تحضير الالديهايدات والكيتونات

هناك طرائق مختبرية وصناعية متعددة لتحضير الالديهايدات والكيتونات وسنقتصر على طريقة مختبرية واحدة وهي :

اكسدة الكحولات

تحضر الالديهايدات والكيتونات بالسيطرة على عملية اكسدة الكحولات الاولية (1°) والثانوية (2°) باستخدام محلول محمض لثنائي كرومات البوتاسيوم $(K_2Cr_2O_7)$ او البرمنكنات $(KMnO_4)$ ، فالكحول الاولي ينتج الديهايد . وفيما يأتي المعادلات العامة :

$$R-\underset{\underset{\large H}{|}}{\overset{\overset{\large H}{|}}{C}}-O-H \xrightarrow[{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+} R-\overset{\overset{\large H}{|}}{C}=O + H_2O$$

كحول اولي   الديهايد

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+} CH_3-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-H + H_2O$$

الايثانول   ايثانال

من السهولة اكسدة الالديهايد المتكون في التفاعل اعلاه ليعطي حامض كاربوكسيلي اذا بقي في مزيج التفاعل (اكسدة تامة) ، لذلك يكون من الضروري السيطرة على عملية الاكسدة .

$$R-\underset{\underset{\large H}{|}}{\overset{\overset{\large H}{|}}{C}}-O-H \xrightarrow[{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+} R-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-H \xrightarrow{K_2Cr_2O_7/H^+} R-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-O-H$$

كحول اولي   الديهايد   حامض كاربوكسيلي

تمرين 7 – 16

1 – اكتب الاسم النظامي لكل مما يأتي :

$$CH_3-\underset{\underset{\large Cl}{|}}{C}H-CH_2-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-H$$

$$CH_3-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-\overset{\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{CH_2}}{\overset{|}{C}H}-CH_3$$

2 – ارسم الصيغة البنائية لكل مما يأتي :

أ) 3 – مثيل بيوتانال

ب) 2 – هكسانون

اما الكيتونات فتحضر من اكسدة الكحولات الثانوية (2°) .

$$R-\underset{R}{\overset{H}{C}}-O-H \xrightarrow[{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+} R-\overset{R}{C}=O$$

كحول ثانوي — كيتون

مثال ذلك :

$$CH_3-\overset{OH}{CH}-CH_3 \xrightarrow[{[O]}]{K_2Cr_2O_7/H^+} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

2 - بروبانول — بروبانون

وهنا يجب ملاحظة ان عملية الاكسدة لا تشمل الكحول الثالثي لانه لا يتأكسد في هذه الظروف .

مثال 7 - 7

ما ناتج الاكسدة التامة للمركبات :

1) 1 - بروبانول

2) 2 - بنتانول

الحـــل :

(1)

$$CH_3CH_2CH_2-OH \xrightarrow{[O]} CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H + H_2O$$

1 - بروبانول — بروبانال

$$CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow{[O]} CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-H$$

الحامض المقابل
حامض البروبانويك

(2)

$$CH_3CH_2CH_2-\overset{OH}{CH}-CH_3 \xrightarrow{[O]} CH_3CH_2CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

2 - بنتانول — 2 - بنتانون

انتبه !

عند وضع الكواشف الكيميائية المستخدمة لاجراء التفاعلات الكيميائية فوق السهم في المعادلة الكيميائية، فهذا يعني انه يمكن ان تكتب المعادلة بغض النظر عن الموازنة.

هل تعلم

تستخلص مركبات الالديهايد والكيتون في الطبيعة من بعض النباتات الطبيعية، فالبنزلديهايد يستخلص من نبات اللوز

بنزلديهايد



لوز



دارسين

بينما تستخلص بعض الكيتونات من الدارسين (القرفة) .

تمرين 7 - 17

حضر كلاً من المركبات التالية باستخدام كحول مناسب :

1) ايثانال

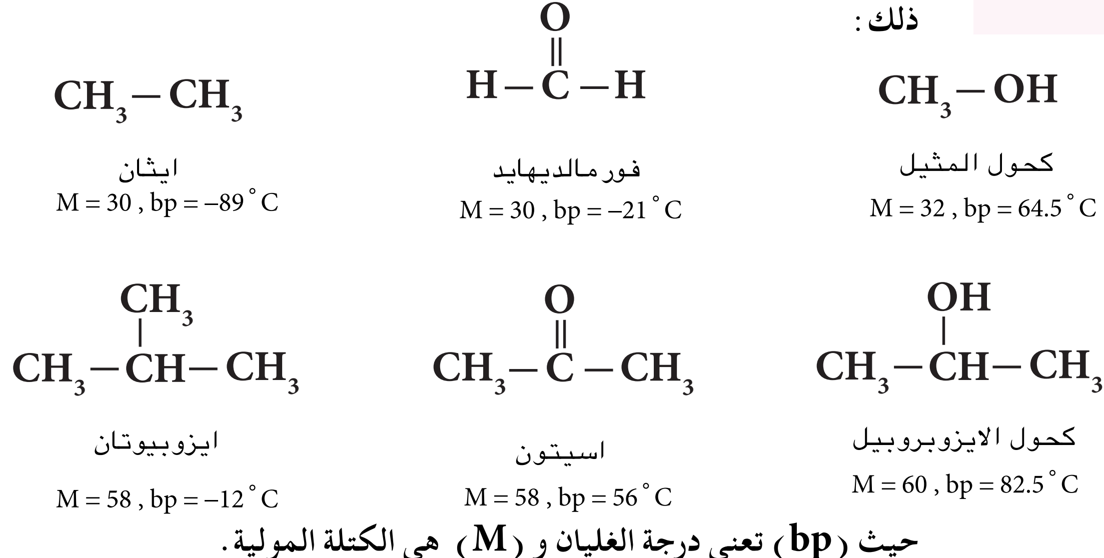
2) 2 - بيوتانون

7 - 5 - 3 خواص الالديهايدات والكيتونات

1 – الخواص الفيزيائية

تكون جميع الالديهايدات والكيتونات سوائل في درجة حرارة الغرفة (عدا الفورمالديهايد (الميثانال) فهو غاز)، وتتميز الالديهايدات بامتلاكها روائح غير مقبولة بينما تمتلك الكيتونات روائح مقبولة وتكون كثافة هذه المواد اقل كثافة من الماء، وبسبب قطبية مجموعة الكاربونيل، تعتبر هذه المركبات قطبية ويمكنها ان تمتزج مع الماء كما يمكنها ان تذوب في المذيبات العضوية كالايثر. وتكون درجات غليان الالديهايدات والكيتونات اعلى من تلك للجزيئات غير القطبية للالكانات، لكنها اقل من الكحولات التي لها كتل مولية متقاربة، ومثال ذلك :

تذوب الالديهايدات في الماء لقابليتها على تكوين اواصر هيدروجينية معه.



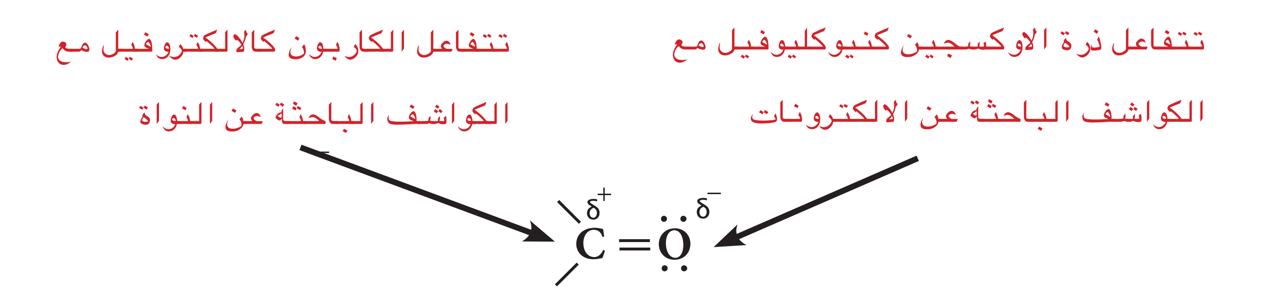
حيث (**bp**) تعني درجة الغليان و (**M**) هي الكتلة المولية.

2 – الخواص الكيميائية

ان مجموعة الكاربونيل في الالديهايدات والكيتونات مجموعة عالية القطبية ويمكن تمثيلها بالشكل الاتي :

$$\overset{\delta^+}{C}=\overset{\delta^-}{O} \qquad \overset{+}{C}-\overset{-}{O} \longleftrightarrow C=O$$

وكاربون الكاربونيل المشحون جزئياً بشحنة موجبة يهاجم من قبل كاشف نيوكليوفيلي (باحث عن النواة غني بالالكترونات (:Nu)) اما الاوكسجين المشحون جزئياً بشحنة سالبة فيهاجم من قبل كاشف الكتروفيلي (باحث عن الالكترونات).



تتفاعل الالديهايدات والكيتونات تفاعلات اضافة نيوكليوفيلية، وتكون بخطوتين:

الخطوة الاولى: يهاجم الكاشف الباحث عن النواة كاربون الكاربونيل مكونة اصرة جديدة تؤدي الى كسر الاصرة π بين الاوكسجين والكاربون حيث يذهب الزوج الالكتروني الى ذرة الاوكسجين وبذلك تصبح مشحونة بشحنة سالبة.

$$\overset{-}{Nu}: + \overset{\delta^+}{C}=\overset{\delta^-}{\ddot{O}}: \longrightarrow Nu-C-\overset{-}{\ddot{O}}:$$

الخطوة الثانية: هي مهاجمة الالكتروفيل (الكاشف الباحث عن الالكترونات) مثل ايون الهيدروجين H^+.

$$Nu-C-\overset{-}{\ddot{O}}: + H^+ \longrightarrow Nu-C-\ddot{O}-H$$

ومن تفاعلات الالديهايدات والكيتونات:

أ - اختزالها بالهيدروجين

تختزل الالديهايدات والكيتونات الى الكحولات بمعاملتها مع H_2 بوجود Ni أو Pt كعامل مساعد. الالديهايدات تعطي كحولات اولية والكيتونات تعطي كحولات ثانوية كما مبين في المعادلات الاتية:

$$\underset{\text{ايثانال}}{CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H} + H_2 \xrightarrow[\text{[Red]}]{Ni} \underset{\text{ايثانول}}{CH_3CH_2OH}$$

$$\underset{\text{بروبانون}}{CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3} + H_2 \xrightarrow[\text{[Red]}]{Ni} \underset{\text{2 - بروبانول } (2^\circ)}{CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{CH}}-CH_3}$$

حيث [Red] من **Reduction** وتعني اختزال.

ب - الاختزال الى الالكانات

تختزل الالديهايدات والكيتونات الى الالكانات المقابلة بطريقة اختزال كلمنسون(**Clemmensen reduction**) التي تتضمن استخدام ملغم (الزئبق - خارصين) في حامض الهيدروكلوريك كعامل مختزل وكما في المثال الاتي:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R' \xrightarrow[HCl]{Zn/Hg} R-CH_2-R'$$

$$\underset{\text{2 - بيوتانون}}{CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_2H_5} \xrightarrow[HCl]{Zn/Hg} \underset{\text{بيوتان}}{CH_3CH_2-C_2H_5}$$

تمرين 7 - 18

اكمل المعادلتين الاتيتين:

$$C_2H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow[H_2/Pt]{\text{[Red]}}$$

$$C_2H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \xrightarrow[H_2/Ni]{\text{[Red]}}$$

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H \xrightarrow[HCl]{Zn/Hg} R-CH_3$$

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H \xrightarrow[HCl]{Zn/Hg} CH_3-CH_3$$

تمرين 7 - 19

1 – حضر البروبان من البروبانال.

2 – اكتب تفاعل اضافة الهيدرازين الى البروبانال.

ج – التفاعل مع الهيدرازين

تتفاعل الالديهايدات والكيتونات مع الهيدرازين (NH_2NH_2) لتعطي الهيدرازون، والتي تدعى بقواعد شيف.

$$CH_3\overset{\overset{H}{|}}{C}=O + H_2N-NH_2 \xrightarrow{\Delta} CH_3\overset{\overset{H}{|}}{C}=N-NH_2 + H_2O$$

هيدرازين — اسيتالديهايد هيدرازون

$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=O + H_2N-NH_2 \xrightarrow{\Delta} CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=N-NH_2 + H_2O$$

اسيتون — هيدرازين — اسيتون هيدرازون

يستخدم هذا التفاعل للتعرف على وجود مجموعة الكاربونيل للالديهايد أو الكيتون، اذ تدل نواتج الهيدرازون (الملونة الصفراء البرتقالية) على وجود تلك المجموعة.

هل تعلم

ان ترسب طبقة رقيقة من الفضة على سطح الزجاج عند تفاعل الالديهايدات مع كاشف تولن على شكل مرآة تعكس الصور والاشياء الساقطة عليها ولذا فقد تمكن الكيميائيين من خدمة البشرية بانتاج انواع مختلفة من المرايا تمكنهم من استعمالها في استخدامات عديدة.

د – الاكسدة

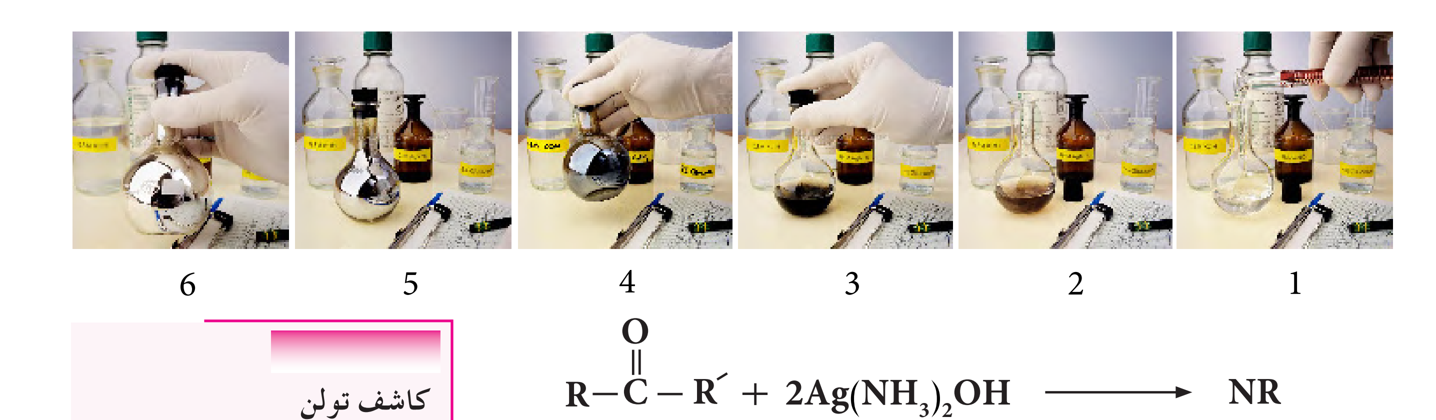
نظراً لوجود ذرة هيدروجين مرتبطة بمجموعة كاربونيل الالديهايد فان تفاعلات خاصة تميز تلك المجموعة عن مثيلتها في الكيتون الذي لا يحوي ذرة هيدروجين مرتبطة بمجموعة الكاربونيل. ان من ابرز التفاعلات التي يمكن حدوثها للالديهايدات دون الكيتونات هي تفاعل الاكسدة، حيث وجد ان الالديهايد يتأكسد بتأثير بعض المواد المؤكسدة الى الحامض العضوي (الكاربوكسيلي) المقابل في حين لا يستجيب الكيتون لعملية الاكسدة عند الظروف المعتادة. ويمكن التمييز بين الالديهايدات والكيتونات بحسب التفاعلات الاتية:

1 – كاشف تولن Tollen's Reagent

يستخدم كاشف تولن (محلول هيدروكسيد الفضة الامونياكي) للكشف عن وجود الالديهايدات، حيث يختزل في هذا التفاعل ايون الفضة من المحلول ليترسب على شكل فلز الفضة على جدران انبوبة التفاعل وعلى هيئة مرآة فضية مميزة جداً، دلالة على وجود مجموعة الالديهايد في الجزيء، بينما لا تتفاعل الكيتونات مع هذا الكاشف. ويمكن التعبير عن هذا التفاعل حسب الاتي:

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + 2Ag(NH_3)_2OH \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{-}{O}\,\overset{+}{N}H_4 + 2Ag\downarrow + H_2O + 3NH_3$$

الديهايد — هيدروكسيد الفضة الامونياكي (كاشف تولن) — ملح الحامض الكاربوكسيلي — مرآة الفضة

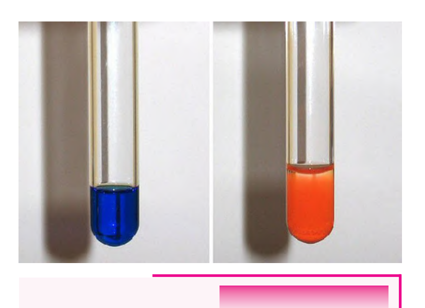


6 5 4 3 2 1

كاشف تولن

$$R-\overset{O}{\overset{||}{C}}-R' + 2Ag(NH_3)_2OH \longrightarrow NR$$

ب – محلول فهلنك Fehling's Solution



محلول فهلنك

محلول فهلنك محلول قاعدي ازرق غامق وهو محلول لملح كبريتات النحاس (II) القاعدية، يحتوي على جذور سالبة مثل السترات والترترات لمنع تكون راسب هيدروكسيد النحاس وذلك لانها تكون معه معقدات مستقرة دائماً، يستخدم لاكسدة الالديهايد حيث تختزل نتيجة لذلك ايونات النحاس (II) الى اوكسيد النحاس (I) ذا اللون الاحمر. ويدل تكون الراسب الاحمر لاوكسيد النحاس (I) على وجود مجموعة الالديهايد في الجزيء. اما الكيتون فلا يتفاعل مع هذا الكاشف وكما هو مبين في المعادلة العامة ادناه.

$$\underset{\text{الديهايد}}{R-\overset{O}{\overset{||}{C}}-H} + \underset{\text{في معقد}}{2Cu^{2+}} + 5OH^- \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{||}{C}}-O^- + \underset{\text{راسب احمر}}{Cu_2O\downarrow} + 3H_2O$$

$$\underset{\text{كيتون}}{R-\overset{O}{\overset{||}{C}}-R'} + \underset{\text{في معقد}}{2Cu^{2+}} + 5OH^- \longrightarrow NR$$

تمرين 7 – 20

كيف تميز عملياً بين مركب البروبانال والبروبانون باستخدام:

أ – محلول فهلنك.

ب – كاشف تولن.

7 - 6 الحوامض الكاربوكسيلية Carboxylic acid

تشترك جميع الاحماض الكاربوكسيلية باحتوائها مجموعة وظيفية (فعالة) هي مجموعة الكاربوكسيل ($-COOH$) أو ($-\overset{O}{\overset{||}{C}}-OH$) وهي مكونة من مجموعتين: مجموعة الهيدروكسيل ومجموعة الكاربونيل. الصيغة العامة للحوامض الكاربوكسيلية هي $R-\overset{O}{\overset{||}{C}}-OH$ ، حيث R مجموعة الكيل أو ذرة هيدروجين، قانونها العام $C_nH_{2n}O_2$



حامض الخليك (الايثانويك)

7 - 6 - 1 تسمية الحوامض الكاربوكسيلية

تسمى الحوامض الكاربوكسيلية حسب الطريقة النظامية الايوباك IUPAC، وتتبع في التسمية الخطوات الاتية:

1 – يبدأ بترقيم اطول سلسلة كاربونية تحوي اكبر عدد ممكن من المعوضات

ما امكن ابتداء من ذرة الكاربون الكاربوكسيلية اي ان ذرة كاربون مجموعة الكاربوكسيل تعطى دائماً رقم (1) .

$$-\overset{\overset{\Large O}{\|}}{\underset{1}{C}}-OH$$

2 - تكتب كلمة حامض .

3 - تسمى المعوضات إن وجدت بحسب الابجدية العربية .

4 - يكتب اسم الالكان الذي تدل عليه اطول سلسلة من ذرات الكاربون، ويضاف الى آخر الاسم المقطع (ويك) الدال على وجود مجموعة كاربوكسيل في المركب وكما في الامثلة الاتية:

$HCOOH$	CH_3COOH
حامض الميثانويك	حامض الايثانويك

$$\overset{3}{C}H_3-\overset{2}{C}H(Br)-\overset{1}{C}OOH$$

حامض 2 - برومو بروبانويك

$$\overset{6}{C}H_3-\overset{5}{C}H_2-\overset{4}{C}H(CH_3)-\overset{3}{C}H(CH_3)-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}OOH$$

حامض 4،3 - ثنائي مثيل هكسانويك



حامض الستريك

يحتوي الليمون على حامض كاربوكسيلي

تمرين 7 - 21

1 - اكتب الاسم النظامي للمركب

$$CH_3-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{Cl}{|}}{C}}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$$

2 - ارسم الصيغة البنائية لكل من المركبات الاتية:

أ) حامض 2 - مثيل بيوتانويك

ب) حامض 3 - كلورو بروبانويك

7 - 6 - 2 تحضير الحوامض الكاربوكسيلية

هناك عدة طرائق لتحضير الحوامض الكاربوكسيلية منها ما سبق وان تطرقنا اليه، كأكسدة الكحولات الاولية (1°) أوالالديهايدات. وسنشرح هنا طريقة واحدة تعتمد على استخدام كاشف كرينيارد ويعتبر هاليد الالكيل هو المادة الاولية في هذا التفاعل مع غاز CO_2 ثم اجراء عملية التحلل المائي في وسط حامضي للحصول على الحامض الكاربوكسيلي المطلوب وكما يأتي:

$$R-X + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} \underset{\text{كاشف كرينيارد}}{RMgX}$$

$$RMgX + CO_2 \longrightarrow \underset{\text{مركب وسطي}}{R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-MgX} \xrightarrow{H_2O/H^+} \underset{\text{حامض كاربوكسيلي}}{R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-H}$$

$$\underset{\text{بروميد مغنيسيوم المثيل}}{CH_3MgBr} + CO_2 \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-MgBr \xrightarrow{H_2O/H^+} \underset{\text{حامض ايثانويك}}{CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-H}$$

لاحظ ان الحامض الكاربوكسيلي الناتج بهذه الطريقة يحتوي ذرة كاربون اضافية اكثر من مجموعة الالكيل لكاشف كرينيارد الاولية.

تمرين 7 - 22

حضر حامض البروبانويك من :

1) بروميد الاثيل

2) البروبانال

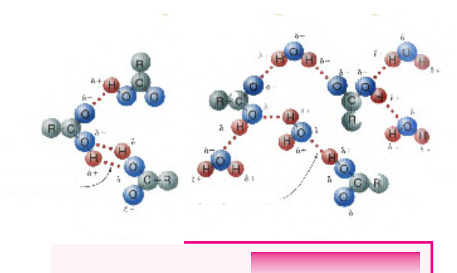
7 - 6 - 3 الخواص العامة للحوامض الكاربوكسيلية

1 - الخواص الفيزيائية

الحوامض الكاربوكسيلية ذات الكتل المولية الواطئة (اقل من C_{10}) سوائل ذات رائحة حادة وغير مقبولة، وكما هو متوقع تزداد درجات الغليان لها بزيادة كتلتها المولية وهي عادة اعلى من تلك للكحولات المقابلة لها، وهذا يرجع الى تكون اصرتين هيدروجينيتين بين كل جزيئتين من جزيئات الحامض بسبب الصفة القطبية الكبيرة لجزيئات مجموعتي الكاربوكسيل في جزيئة الحامض والتي تفوق تلك المناظرة لها في الكحولات.

$$R-C^{\delta+}(=O^{\delta-})-O^{\delta-}-H^{\delta+}$$

$$R-C(=O\cdots HO)(-OH\cdots O=)C-R$$



اواصر هيدروجينية

وتكون الحوامض الكاربوكسيلية ذات الكتل المولية الصغيرة جيدة الذوبان في الماء اما الاكبر فتقل قابلية ذوبانها.

2 - الخواص الكيميائية

أ - حامضية الحوامض الكاربوكسيلية

تكتسب الحوامض الكاربوكسيلية صفتها الحامضية وذلك من قابليتها على فقدان بروتون مجموعة الكاربوكسيل مما يمكنها ان تتفاعل بسهولة مع القواعد لتكوين ملحاً وماء.

$$\underset{\text{حامض كاربوكسيلي}}{R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-H} + NaOH \longrightarrow \underset{\text{ملح الحامض الكاربوكسيلي}}{R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{-}{O}\,\overset{+}{Na}} + H_2O$$

ب - تفاعل الحوامض مع الكاربونات والبيكاربونات

نلاحظ ان تفاعل الحوامض الكاربوكسيلية مع الكاربونات والبيكاربونات محررة غاز CO_2 هو احد التفاعلات الهامة التي تستخدم للكشف عن مجموعة الكاربونيل في الحوامض العضوية الكاربوكسيلية.

$$RCOOH + NaHCO_3 \longrightarrow RCOONa + CO_2 + H_2O$$

تمرين 7 - 23

اكتب معادلة تفاعل حامض الخليك مع بيكاربونات الصوديوم $NaHCO_3$.

ج - تفاعل الحوامض مع الكحولات (الاسترة)

تتفاعل الحوامض الكاربوكسيلية مع الكحولات بوجود عامل مساعد مناسب مثل (H_2SO_4 أو HCl) لتكوين الاستر المقابل ويكون هذا التفاعل انعكاسي (Reversible) ويدعى بالاسترة (Esterification) وكما في الامثلة الاتية:

$$R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-H + H-OR' \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-R' + H_2O$$

حامض كاربوكسيلي   استر

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-H + H-OC_2H_5 \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-C_2H_5 + H_2O$$

ايثانويك (حامض الخليك)   كحول الايثانول   اثيل ايثانوات

د - اختزال الحوامض الكاربوكسيلية

يمكن اختزال الحوامض الكاربوكسيلية بعوامل مختزلة مثل هدريد الليثيوم الالمنيوم $LiAlH_4$ لتعطي الكحولات الاولية، ولكنها لا تختزل باستخدام H_2 / Ni ، كما في المثال الاتي :

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-OH \xrightarrow[\text{ايثر}]{LiAlH_4} CH_3CH_2OH$$

حامض الخليك   كحول الايثانول

هل تعلم

لا تخلو صيدلية من اقراص الاسبرين التي اشتهر استخدامها منذ زمن بعيد كمسكن وخافض للحرارة وكمانع لتخثر الدم خاصة للمرضى الذين يعانون من ضيق الشرايين وغيره من امراض القلب، يعرف بصيغته البنائية التي تحوي مجموعة كاربوكسيلية واحدة وهو من اهم الحوامض الكاربوكسيلية.

(صيغة الاسبرين: حلقة بنزين تحمل $COOH$ و $O-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-CH_3$)

اسبرين

مثال 7 – 8

مبتدأ بالايثانال حضر حامض البروبانويك ؟

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-H \longrightarrow CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-OH$$

الحـــل :

نبتدأ بالمعادلات العامة للحل :

$$R-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-H + H_2 \xrightarrow{Pt} R\text{-}CH_2OH \xrightarrow{PCl_3} R\text{-}CH_2\text{-}X \xrightarrow[\text{ايثر جاف}]{Mg}$$

$$RCH_2MgX \xrightarrow{CO_2} RCH_2COOMgX \xrightarrow{HX} RCH_2COOH + MgX_2$$

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-H + H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3CH_2OH$$

ايثانال   كحول الايثانول

$$3CH_3CH_2OH + PCl_3 \longrightarrow 3CH_3CH_2Cl + H_3PO_3$$

كلورو ايثان

$$CH_3CH_2Cl + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} CH_3CH_2MgCl$$

$$CH_3CH_2MgCl + CO_2 \longrightarrow CH_3CH_2COOMgCl$$

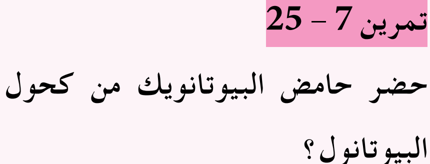
مركب وسطي

$$CH_3CH_2COOMgCl + HCl \longrightarrow MgCl_2 + CH_3CH_2COOH$$

حامض البروبانويك

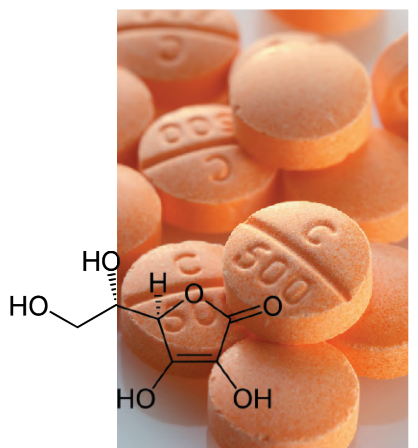
تمرين 7 – 24

مبتدأ بالبروبانال حضر حامض البيوتانويك ؟



تمرين 7 - 25

حضر حامض البيوتانويك من كحول البيوتانول؟





يتوفر فيتامين C في اغلب الفواكه

مثال 7 - 9

مبتدأ بكلوريد الاثيل حضر حامض البروبانويك.

الحـــل:

هذه الطريقة لتحضير حوامض كاربوكسيلية بزيادة عدد ذرات الكاربون ذرة واحدة في المركب الناتج:

$$CH_3{-}CH_2{-}Cl + Mg \xrightarrow{\text{ايثر جاف}} CH_3CH_2{-}MgCl$$

كاشف كرينيارد

$$CH_3CH_2MgCl \xrightarrow[2)\ H_2O/H^+]{1)\ CO_2} CH_3CH_2COOH$$

يكون من المفيد ان نذكر هنا ان فيتامين C (**Vitamine C**)، يدعى حامض الاسكوربيك وهو من اشهر انواع الفيتامينات المتداولة في حياتنا اليومية يتوفر في معظم الحمضيات بنسب متفاوتة، عرف بدوره الكبير في رفع مقاومة الجسم وتنشيط الاجهزة المناعية والدفاعية فيه ويتوفر على شكل اقراص فوارة تعطي نسبة من الاحتياج اليومي وتصرف للمرضى المصابين بنقص هذا الفيتامين،وهو مثال على الحوامض الكاربوكسيلية.

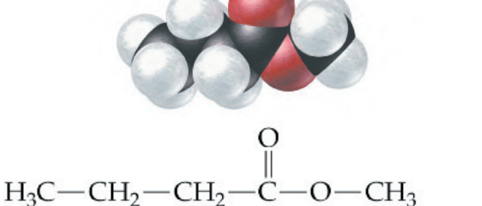
7 - 7 الاسترات Esters

تعد الاسترات مواد عضوية مشتقة من الحوامض الكاربوكسيلية حيث تشترك معها بوجود الجزء ($R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-$) بينما يكمن الاختلاف بينهما في الجزء المرتبط بذرة الاوكسجين، فاذا كان مجموعة الكيل **R** فسيكون المركب واحد من مجموعة الاسترات.

الصيغة العامة للاسترات $R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-R'$، وقانونها العام $C_nH_{2n}O_2$

حيث $R = R'$ أو $R \neq R'$ كما ان R يمكن ان تكون ذرة H خلافاً لـ R'.

ومن الامثلة على الاسترات هي:



$$H_3C-CH_2-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-CH_3$$

Methyl butanoate

مثيل بيوتانوات

$$H_3C-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-CH_2CH_3$$

Ethyl propanoate

اثيل بروبانوات

هل تعلم

تتميز معظم الاسترات بروائح عطرية محببة تتواجد في كثير من الفواكه والخضروات ولقد اشتهر استخدامها كثيراً في اضفاء بعض النكهات الصناعية المرغوبة على بعض المنتجات الغذائية وفي كثير من الصناعات خاصة صناعة العطور وحلويات الاطفال وبعض ادواتهم.

7 - 7 - 1 تسمية الاسترات

تسمى الاسترات وذلك باتباع طريقة بسيطة هي بان تقسم جزيئة الاستر $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R'$ ، الى قسمين احدهما مشتق من الحامض الكاربوكسيلي $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ والثاني مشتق من الكحول $R'-OH$ وكما يأتي:

1 - يكون الاسم الاول للاستر هو الخاص بمجموعة الالكيل الموجودة في الشق الكحولي للاستر (R') المرتبط بذرة الاوكسجين.

2 - يكون بقية اسم الاستر هو الخاص بالحامض الكاربوكسيلي بعد اضافة مقطع وات الى نهاية اسم الالكان المشتق من الحامض. وكما في الامثلة الاتية:

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_3$$

مثيل ايثانوات

$$CH_3-\underset{}{\overset{Cl}{\overset{|}{CH}}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_2H_5$$

اثيل - 2 - كلورو بروبانوات

7 - 7 - 2 تحضير الاسترات

هنالك طرائق متعددة لتحضير الاسترات، منها ماسبق وان تطرقنا اليه عند دراستنا للخواص الكيميائية للحوامض الكاربوكسيلية (تفاعل الحامض الكاربوكسيلي مع الكحول لتكوين الاستر). كما يمكن تحضير الاسترات من مفاعلة كلوريد الحامض الكاربوكسيلي مع الكحول بوجود البيريدين المستخدم لازالة حامض HCl المتكون كما في المثال الاتي:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + H-OR' \xrightarrow{\text{بيريدين}} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R' + HCl$$

$$\underset{\text{كلوريد الاستيل}}{CH_3COCl} + \underset{\text{ميثانول}}{CH_3OH} \xrightarrow{\text{بيريدين}} HCl + \underset{\text{مثيل ايثانوات}}{CH_3COOCH_3}$$

7 - 7 - 3 الخواص العامة

1 - الخواص الفيزيائية للاسترات.

تظهر الاسترات صفة قطبية في جزيئاتها إلا انه يقل تأثيرها على الجزيء بازدياد الجزء الهيدروكاربوني غير القطبي، ولا يمكنها ان تكون اواصر هيدروجينية بينية بين جزيئاتها، لذا فان درجات غليانها اقل مما هي عليه في الحوامض الكاربوكسيلية المقابلة. ولا يمكن لمعظم الاسترات ان تذوب في الماء لكنها تذوب في اغلب المذيبات العضوية، كما ويمكن استخدام هذه المركبات كمذيبات عضوية جيدة لمواد عضوية كثيرة.

$$R'-\underset{\delta^+}{\overset{\overset{\delta^-}{O}}{\overset{\|}{C}}}-\overset{\delta^-}{O}-R^{\delta^+}$$

Methyl butanoate

شمع عسل النحل استر لحامض كاربوكسيلي والتفاح ايضاً.

تمرين 7 - 26

1 - اكتب الاسم النظامي لكل مما يأتي:

أ)
$$CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_2H_5$$

ب)
$$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_3$$

2 - ارسم الصيغة البنائية للمركب الاتي:
بروبيل - 2، 3 - ثنائي مثيل هكسانوات

تمرين 7 - 27

1 - مبتدئاً بالميثانول حضر اثيل ميثانوات.

2 - مبتدئاً بالايثانول حضر مثيل بروبانوات.

3 - مبتدئاً بكلوريد الاستيل حضر اثيل ايثانوات.

2 – الخواص الكيميائية للاسترات

تشترك الاسترات في التفاعلات الاتية :

أ – التحلل المائي للاستر في محيط حامضي

هو عكس التفاعل المستعمل لتحضيرها من الكحولات مع الحوامض الكاربوكسيلية حيث يتضمن جزيء ماء بوجود عامل مساعد (H_2SO_4 أو HCl) ليعطي الحامض الكاربوكسيلي والكحول

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\ddot{O}-R' + H_2O \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH + R'-OH$$

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OC_2H_5 + H_2O \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH + CH_3CH_2OH$$

اثيل ايثانوات   حامض الايثانويك   ايثانول

ب – التحلل المائي للاستر في محيط قاعدي

يمكن لجزيء الاستر ان يتفاعل مع جزيء الماء في وسط قاعدي مثل NaOH لينتج ملح الصوديوم للحامض الكاربوكسيلي مع الكحول، ويكتسب هذا التفاعل شهرة كبيرة لانه يستخدم في تحضير الصابون وهو لذلك يدعى بتفاعل الصوبنة (Saponification) كما يمكن ان يستخدم للكشف عن الاسترات وكما مبين في المعادلة الاتية :

تمرين 7 – 28

اكتب تفاعلات التحلل المائي لاثيل ميثانوات مرة في وسط حامضي واخر في وسط قاعدي.

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OCH_2CH_3 + NaOH \xrightarrow[\Delta]{H_2O} CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\overset{-}{O}\overset{+}{Na} + CH_3CH_2OH$$

اثيل ايثانوات   ايثانوات الصوديوم   ايثانول

7 - 8 الامينات Amins

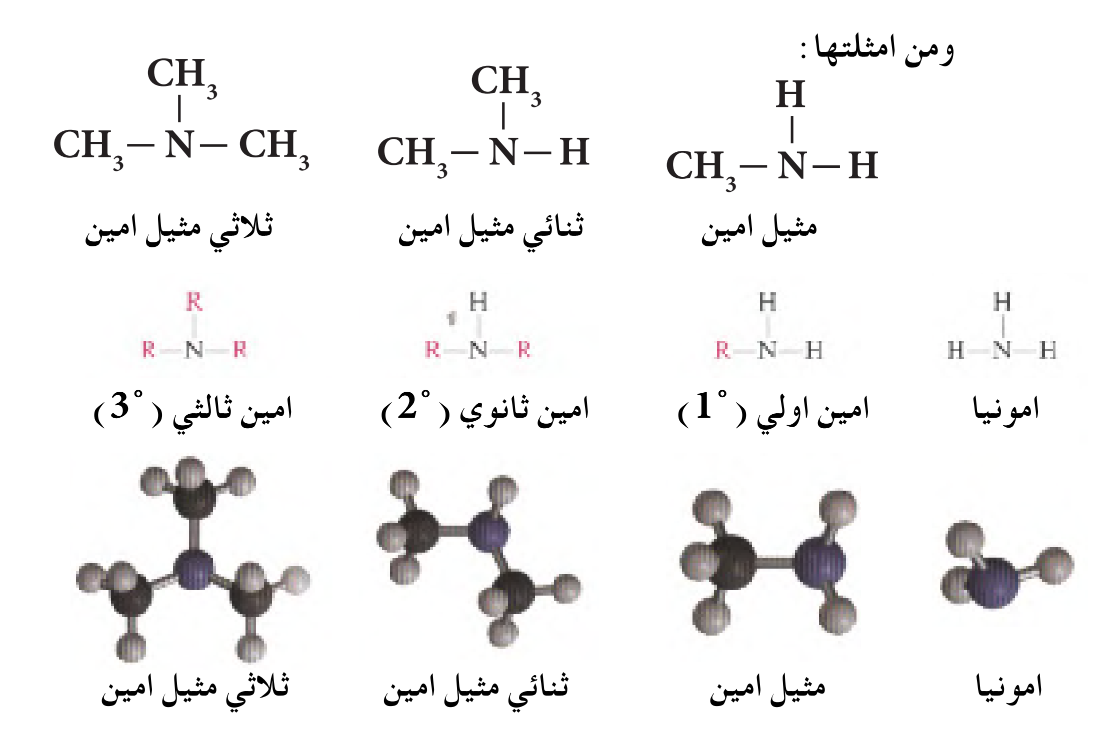
تعد الامينات مشتقات للامونيا NH_3 حيث تحل مجموعة الكيل واحدة أو أكثر محل ذرة هيدروجين واحدة أو أكثر، وعلى هذا تصنف الامينات بحسب عدد مجاميع الالكيل فيها، ومنها ما يدعى بالامين الاولي (1°) حيث تستبدل ذرة هيدروجين بمجموعة الكيل واحدة في جزيء الامونيا RNH_2، والامين الثانوي (2°) حيث يتم استبدال ذرتي هيدروجين بمجموعتي الكيل في جزيء الامونيا R_2NH، والامين الثالثي (3°) تستبدل فيه ثلاث ذرات هيدروجين بثلاث مجاميع الكيل R_3N، وكما في الامثلة الاتية :

$$\underset{\text{اولي } (1^\circ)}{R-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{N}-H} \qquad \underset{\text{ثانوي } (2^\circ)}{R-\overset{\overset{\displaystyle R'}{|}}{N}-H} \qquad \underset{\text{ثالثي } (3^\circ)}{R-\overset{\overset{\displaystyle R'}{|}}{N}-R''}$$



الامينات هي المسؤولة عن رائحة السمك الميت.

ومن امثلتها :



7 - 8 - 1 تسمية الامينات

أ – تسمية الامينات وفق الطريقة الشائعة

1 – تسمى الامينات بالطريقة الشائعة بتسمية مجموعة الالكيل المرتبطة بذرة النتروجين ويتبع بكلمة امين.

مثال :

$CH_3CH_2CH_2-NH_2$	$CH_3CH_2-NH_2$	CH_3-NH_2
ن – بروبيل امين	اثيل امين	مثيل امين

2 – اذا كانت مجموعتين أو ثلاث مجاميع الكيل متشابهة مرتبطة بذرة النتروجين فتضاف كلمة ثنائي أو ثلاثي على التوالي الى اسم الامين.

مثال :

$$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{N}}-CH_3$$
ثلاثي مثيل امين

$$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{N}}-H$$
ثنائي مثيل امين

3 – تسمى مجاميع الالكيل المرتبطة بذرة النتروجين، اذا كانت مختلفة حسب الاحرف الابجدية.

$$CH_3CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{N}}-CH(CH_3)_2$$
اثيل ايزوبروبيل مثيل امين

$$CH_3-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{N}}-CH_2CH_3$$
اثيل مثيل امين

ب – يمكن تسمية الامينات حسب نظام الايوباك IUPAC كالاتي :

1 – ترقم السلسلة الكاربونية التي تحتوي على ذرة الكاربون الحاملة لمجموعة الامين ($-NH_2$) والتي تاخذ اقل رقم ممكن. اما مجموعة الامين فتعامل معاملة مجموعة معوضة.

2 – تتبع جميع الخطوات المذكورة في تسمية المركبات السابقة عند تسمية المركبات الامينية وكما في الامثلة الاتية :

$$^{1}CH_3-{}^{2}CH_2-{}^{3}\underset{}{\overset{NH_2}{\overset{|}{C}H}}-{}^{4}CH_2-{}^{5}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}-{}^{6}CH_3$$

3 – امينو –5– مثيل هكسان

$$CH_3-\underset{NH_2}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$$

2 – امينو – 2 – مثيل بروبان

$$CH_3-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$$

حامض 2 – امينو البروبانويك

7 - 8 - 2 تحضير الامينات

هناك طرائق عديدة لتحضير الامينات سنقتصر على اثنين منها :

1 – تفاعل الامونيا مع هاليدات الالكيل

يمكن تحضير الامينات بأنواعها الثلاثة باستخدام الامونيا NH_3 كمادة اولية ، حيث يتم خلالها تسخين هاليد الالكيل مع محلول الامونيا الكحولي في انبوبة اختبار محكمة ليتكون الامين ، وكما في المثال الاتي :

مثال :

$$CH_3I + NH_3 \longrightarrow CH_3NH_3^{+}I^{-} \xrightarrow{NaOH} CH_3NH_2 + NaI + H_2O$$

يودو ميثان   مثيل امين (1°)

ولا بد هنا من الاشارة الى ان هذه الطريقة غير ناجحة مختبرياً لان الناتج عبارة عن مزيج من عدة امينات ، اولية وثانوية وثالثة ، فيصعب فصلها عن بعضها ، لذا سنكتفي بتحضير الامينات الاولية فقط .

تمرين 7 – 29

حضر اثيل امين من هاليد الكيل مناسب .

2 – تفاعل الكحولات مع الامونيا

يمكن تحضير الامينات الاولية من امرار بخار الكحول والامونيا على الالومينا الساخنة Al_2O_3 عند درجة حرارة $(400\,^{\circ}C)$ كما في المعادلة التالية . وهذا التفاعل شأنه شأن التفاعل اعلاه حيث ينتج مزيج من الامينات الاولية والثانوية والثالثة ، لكنه عند استخدام زيادة كبيرة من الامونيا ممكن الحصول على الامين الاولي كناتج رئيسي .

$$CH_3OH + HNH_2 \xrightarrow[Al_2O_3]{\Delta} CH_3-NH_2 + H_2O$$

ميثانول   امونيا   مثيل امين

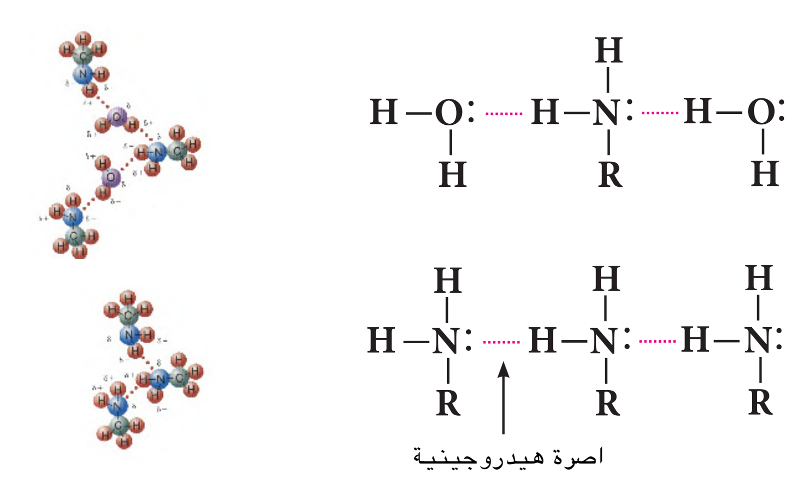
تمرين 7 – 30

حضر بروبيل امين باستخدام كحول مناسب .

7 - 8 - 3 الخواص العامة

1 – الخواص الفيزيائية

تمتلك الامينات ذات الكتل المولية الواطئة رائحة مشابهة لرائحة الامونيا ، تكون غازات او سوائل في درجة حرارة الغرفة ، وبسبب قطبية هذه المركبات لذلك يمكنها ان تكون اواصر هيدروجينية بينية لهذا تكون ذات درجات غليان اعلى من تلك للمركبات المقابلة لها غير القطبية ، الشكل (7 – 2) .



الشكل 7-2
أ - الاصرة الهيدروجينية بين جزيئات الماء والامين .
ب - الاصرة الهيدروجينية بين جزيئات الامين نفسها.

وهذه المركبات قابلة للذوبان في الماء بسبب قابليتها لتكوين اواصر هيدروجينية مع جزيئات الماء كما يمكنها ايضاً الذوبان في بعض المذيبات العضوية مثل البنزين والايثر .

2 - الخواص الكيميائية

تعتبر الامينات قواعد، بسبب وجود المزدوج الالكتروني غير المشترك (زوج حر) لذرة النتروجين والذي يمكن ان يكون اصرة جديدة مع بروتون او حوامض لويس .

ويدل على ذلك قدرتها على التفاعل مع الحوامض مثل HCl وكما في ادناه:

$$R-NH_2 + HCl \longrightarrow R-NH_3^+Cl^-$$

امين   ملح الامين

$$R-\ddot{N}-H \quad (\text{R on N})$$

الامين قاعدة بسبب وجود الزوج الالكتروني لذرة النتروجين.

ومن شأن هذا الملح ان يعود ثانية الى الامين الاصلي بمفاعلته مع قاعدة قوية مثل NaOH.

$$R-NH_3^+Cl^- \xrightarrow{NaOH} R-NH_2 + NaCl + H_2O$$

كما وتتفاعل الامينات مع كلوريدات الحامض (الاسيلة) لتكون مركبات عضوية تسمى الاميدات وحسب المثال الاتي:

$$CH_3-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-Cl + H-\overset{\overset{\large H}{|}}{N}-CH_3 \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-\overset{\overset{\large H}{|}}{N}-CH_3 + HCl$$

كلوريد الاستيل   مثيل امين   N - مثيل اسيتامايد

المفاهيم الاساسية

الكيمياء العضوية Organic Chemistry

هي احد فروع علم الكيمياء الذي يهتم بدراسة خواص وتركيب وتفاعلات الانواع المختلفة للمركبات التي يكون فيها عنصر الكاربون اساسياً في تكوينها اضافة الى عناصر اخرى.

الهيدروكاربونات Hydrocarbons

هي ابسط المركبات العضوية، اذ تحتوي على عنصري الكاربون والهيدروجين فقط، حيث ترتبط ذرات الكاربون فيما بينها بأواصر تساهمية مفردة وتسمى هيدروكاربونات مشبعة كالالكانات او هيدروكاربونات غير مشبعة ترتبط فيها ذرات الكاربون بأواصر تساهمية مزدوجة كالالكينات او ثلاثية كالالكاينات، ومنها الاروماتي كالبنزين ومشتقاته.

الايزومرات Isomers

مركبات عضوية مختلفة من ناحية الصيغة البنائية اي التركيبية ومختلفة في خواصها الفيزيائية والكيميائية ولكنها تشترك بصيغة جزيئية واحدة.

المجموعة الوظيفية Functional Group

هي ذرة او مجموعة ذرات ترتبط بذرة الكاربون في المركبات العضوية او هي اصرة ثنائية او ثلاثية بين ذرتي كاربون. فتكتسب هذه المركبات صفات كيميائية وفيزيائية متماثلة تميزها عن غيرها من المركبات العضوية.

هاليدات الالكيل Alkyl Halides

مركبات عضوية ترتبط مجموعة الالكيل (R−) فيها بذرة هالوجين (X−) وتعتبر من مشتقات الالكانات لانه تم استبدال ذرة هيدروجين في الالكان بذرة هالوجين صيغتها العامة R−X وقانونها العام $C_nH_{2n+1}X$ والمجموعة الفعالة (الوظيفية) فيها C−X.

قاعدة ماركوفنيكوف Markovnikov Rule

عند اضافة الكاشف غير المتناظر الى مركبات الاصرة المزدوجة غير المتناظرة فأن الايون الموجب (ايون الهيدروجين) من الكاشف يضاف الى ذرة كاربون الاصرة المزدوجة التي تحمل العدد الاكبر من ذرات الهيدروجين وتكوين ايون الكاربونيوم الاكثر استقراراً اما الايون السالب فيضاف الى ذرة كاربون الاصرة المزدوجة التي تحمل العدد الاقل من ذرات الهيدروجين.

كاشف الكتروفيلي Electrophyl Reagent

كواشف باحثة عن الالكترونات وهي الذرات او الجزيئات او الايونات التي تستطيع استيعاب زوج واحد من الالكترونات لأنها تمتلك اوربيتال فارغ وتمثل حوامض لويس مثل ايون الكاربونيوم R^+ و X^+ و NO_2^+ ومجموعة الكاربونيل $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ وكلوريد الالمنيوم $AlCl_3$

كاشف نيوكليوفيلي Nucluphyl Reagent

كواشف باحثة عن النواة وهي الذرات او الجزيئات او الايونات التي تستطيع هبة زوج من الالكترونات حيث انها غنية بالالكترونات والمشاركة فيها وتمثل قواعد لويس ومنها H^- و X^- و OH^- وايون الكاربانيون R^- والاصرة المزدوجة والثلاثية والامونيا NH_3

الكحولات

مركبات عضوية تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل مرتبطة بذرة الكاربون المشبعة صيغتها العامة R–OH وقانونها العام $C_nH_{2n+2}O$ والمجموعة الفعالة فيها C–OH .

الايثرات

مركبات عضوية تحتوي على ذرة اوكسجين مرتبطة بمجموعتين الكيل صيغتها العامـــة R–O–R وقانونها العام $C_nH_{2n+2}O$ والمجموعة الفعالة فيها C–O–C .

الالديهايدات

مركبات عضوية تحتوي على مجموعة الكاربونيـل $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ مرتبطة باحد طرفيها بذرة هيدروجين والطرف الاخر بمجموعة الكيل او ذرة هيدروجين، صيغتها العامة $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ وقانوها العام $C_nH_{2n}O$ والمجموعة الفعالة فيها هي مجموعة الكاربونيل .

الكيتونات

مركبات عضوية تحتوي على مجموعة الكاربونيل مرتبطة بطرفيها بمجموعتين الكيل صيغتها العامة $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R$ وقانونها العام $C_nH_{2n}O$ والمجموعة الفعالة فيها هي مجموعة الكاربونيل .

الحوامض الكاربوكسيلية

مركبات عضوية المجموعة الفعالة فيها مجموعة الكاربوكسيل COOH– صيغتها العامة R–COOH وقانونها العام $C_nH_{2n}O_2$

الاسترات

مركبات عضوية مشتقة من الحوامض الكاربوكسيلية تشترك معها بوجود مجموعة الكاربوكسيل $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-$ ولكن يكمن الاختلاف بينهما في الجزء المرتبط بذرة الاوكسجين ففي الحوامض العضوية ترتبط بذرة هيدروجين وفي الاسترات بمجموعة الكيل R– صيغتها العامة $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R$ وقانونها العام $C_nH_{2n}O_2$

الامينات

مركبات عضوية تعتبر من مشتقات الامونيا حيث تحل مجموعة الكيل واحدة او اكثر محل ذرة هيدروجين او اكثر من الامونيا وتقسم على هذا الاساس الى امينات اولية RNH_2 وثانوية R_2NH وثالثية R_3N صيغتها العامة $R-NH_2$ وقانونها العام $C_nH_{2n+3}N$

اسئلة الفصل السابع

7–1 نظم جدولاً يتضمن المعلومات الاتية حول كل من المركبات المبينة في ادناه ومنها العائلة التي ينتمي اليها المركب، اسم المركب، المجموعة الوظيفية.

$CH_2=CH_2$ ؛ $CH\equiv CH$ ؛ CH_3OCH_3 ؛ CH_3CH_2OH ؛ CH_3CH_2Cl ؛ CH_3-CH_3

$CH_3CH_2NH_2$ ؛ $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$ ؛ $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$ ؛ $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OCH_3$ ؛ $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$

7–2 انبوبتا اختبار تحتويان على سائلين غير ملونين في احداهما 1–هكسانول وفي الاخرى هكسان، كيف تميز بين السائلين؟

7–3 اكتب المعادلات الكيميائية التي تمثل تحضير المركبات التالية من المادة الاولية المذكورة واي مواد اخرى مناسبة:

أ) 1 – بروبانول من 1 – كلورو بروبان.
ب) الايثانول من الايثين.
ج) الايثانال من الايثانول.
د) ايثانوات الصوديوم من مثيل ايثانوات.

7–4 يتوافر في المختبر كل من المركبين 1 – كلورو بيوتان و 1 – بيوتين، ايهما تختار لتحضير 1 – بيوتانول؟

7–5 اعط اسماء المركبات العضوية التالية على وفق نظام ايوباك

1) $CH_3(CH_2)_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$

2) $CH_3CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2OH$

3) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Br$

4) $CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$

5) $CH_3(CH_2)_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OCH_3$

6) $CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2CH_3$

7) $CH_3(CH_2)_4\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$

8) $CH_3(CH_2)_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$

7–6 ما الصيغة البنائية للمركبات العضوية الاتية:

1) حامض 2،3 – ثنائي مثيل الهكسانويك
2) بيوتيل بيوتانوات
3) 3 – اثيل هبتانول
4) 3 – مثيل – 4 – هبتانون
5) 2 – مثيل – 2 – بنتانول
6) 3 – اثيل – 2 – امينوهكسان
7) 3 – كلورو هكسان
8) 2 – امينو – 2 – مثيل بيوتان
9) ثنائي بيوتيل ايثر
10) حامض – 3 – مثيل بنتانويك

7–7 اكتب بعض الصيغ البنائية المحتملة لكل من المركبات الاتية مع تبيان المجموعة الوظيفية فيها واكتب اسمائها حسب نظام ايوباك:

C_4H_9OH $\quad$ C_4H_8O $\quad$ $C_4H_8O_2$

(معلومة: يمكن للطالب عند حل هذا السؤال الاستعانة بالمعلومات التي تعلمها في الفقرة (7 – 1).

8-7 اكتب المعادلات الكيميائية التي تعبر عن التفاعلات الاتية :

1) مبتدئاً بالميثانال حضر حامض الايثانويك .

2) مبتدئاً بالميثانول حضر الايثانول .

3) مبتدئاً ببروموبروبان حضر حامض البروبانويك .

9-7 مركب عضوي قانونه العام $C_nH_{2n+2}O$ كتلته المولية $60 g / moL$ لا يستجيب لكاشف لوكاس ولكنه يتأكسد تماماً . اكتب الصيغة الجزئية والتركيبية للمركب . ثم اذكر التفاعل مع تسمية النواتج وكتابة القانون العام والمجموعة الفعالة لكل ناتج .

10-7 اختر الاجابة الصحيحة فيما يأتي :

1 - عند تسخين الايثانول CH_3CH_2OH مع حامض الكبريتيك المركز ينتج المركب العضوي :

أ) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ ب) $CH_2=CH_2$ ج) CH_3COOH د) CH_3-CH_3

2 - المركب الناتج من اكسدة المركب 2 - بروبانول باستخدام $K_2Cr_2O_7$ في وسط حامضي هو :

أ) بروبانال ب) بروبانون ج) بروبين د) حامض البروبانويك

3 - عند اختزال البروبانال بوساطة H_2 وبوجود Ni فان المركب الناتج :

أ) حامض البروبانويك ب) 1 - بروبانول ج) 2 - بروبانول د) بروبانون

4 - الغاز الناتج من تفاعل فلز الصوديوم مع كحول الايثانول :

أ) CO_2 ب) O_2 ج) CO د) H_2

5 - عند اضافة ملغم (الزئبق - خارصين) الى الايثانال بوجود حامض HCl ينتج :

أ) كحول اولي ب) كحول ثانوي ج) كحول ثالثي د) ألكان

6 - الغاز الناتج من تفاعل حامض الايثانويك مع كاربونات الصوديوم الهيدروجينية هو :

أ) H_2 ب) CO_2 ج) O_2 د) CO

7 - يستخدم كاشف لوكاس (اللامائي $HCl / ZnCl_2$) للتمييز بين :

أ) الكحولات الاولية والثانوية والثالثية . ب) الالديهايدات والكيتونات . ج) الامينات الاولية والثانوية .

8 - عدد الصيغ البنائية المحتملة للمركب $C_3H_6Br_2$ هو :

أ) 2 ب) 3 ج) 4 د) 5

9 – تتكون المرآة الفضية نتيجة مفاعلة محلول هيدروكسيد الفضة الامونياكي $Ag(NH_3)_2OH$ لاحد المركبات التالية وهو ما يدعى كاشف تولن .

أ) كيتون ب) الديهايد ج) كحول ثالثي د) الكان

10 – اي من المركبات التالية تتفاعل مع محلول فهلنك :

أ) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3$ ب) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ ج) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ د) $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$

11 – نوع التفاعل الذي يحول البروبانون الى 2 – بروبانول يسمى تفاعل :

أ) تأكسد ب) حذف ج) اختزال د) استبدال

7–11 اكتب ممثلاً بالمعادلات تحضير حامض البيوتانويك ، باستخدام كاشف كرينيارد وهاليد الكيل مناسب .

7–12 فيما يلي سلسلة من التفاعلات التي تبدأ بالايثين $CH_2=CH_2$ ، اكتب الصيغ البنائية لكل من النواتج العضوية بدءاً من A الى E :

$$CH_2=CH_2 + HCl \longrightarrow A$$

$$A + KOH \xrightarrow{H_2O} B$$

$$B \xrightarrow[H^+]{K_2Cr_2O_7} C \xrightarrow[H^+]{K_2Cr_2O_7} D$$

$$D + NaHCO_3 \longrightarrow E + CO_2 + H_2O$$

7–13 كيف تميز مختبرياً بين كل زوج من المركبات الاتية :

1) بروبانال و بروبانون
2) 1 – بنتانول و بنتان
3) بيوتانال و حامض البيوتانويك
4) 2 – مثيل – 2 – بروبانول و 1 – بروبانول
5) الايثانول و حامض الايثانويك
6) اثيل امين و الايثان

7–14 وضح بمعادلات كيميائية ، كيف تحدث التحولات الاتية :

أ) $CH_3-\underset{Cl}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_3 \longrightarrow CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$

ب) $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \longrightarrow CH_3-CH=CH_2$

ج) 2 – بيوتانول ⟵ 1 – بيوتين

7–15 اكتب الاسم والصيغة البنائية للكحول الذي يتأكسد ليعطي :

أ) ايثانال　　　ب) 2 - مثيل بروبانال　　　ج) 2 - بيوتانون

7–16 ادرس مخطط التفاعل التالي وأجب عن الاسئلة التي تليه :

$$\underset{A}{C_4H_9Br} \xrightarrow{OH^-} \underset{B}{C_4H_9OH} \xrightarrow{K_2Cr_2O_7} \underset{C}{C_4H_8O} \xrightarrow{\text{محلول فهلنك}} \text{لا يتفاعل}$$

أ) اكتب الصيغ البنائية لكل من : A و B و C

ب) اعط اسماء كل من : A و B و C

ج) ايهما اعلى درجة غليان C أم B ، لماذا ؟

د) اكتب صيغة بنائية اخرى للمركب B لا يتأكسد بوساطة $K_2Cr_2O_7$ المحمضة .

7–17 يتفاعل اثنان من المركبات الواردة ادناه في وسط حامضي ، لينتج مركب له رائحة مقبولة وصيغته $C_4H_8O_2$ ، حدد المركبين ، ومثل التفاعل الحاصل بينهما بمعادلة كيميائية .

$CH_3CH_2OCH_3$ ، CH_3COOH ، CH_3CHO ، CH_3CH_2OH ، CH_3CH_3

7–18 اكتب معادلات كيميائية تبين تحضير المواد التالية ، مبتدئاً من الايثانول وأي مواد غير عضوية او عضوية مناسبة .

أ) حامض الايثانويك CH_3COOH　　　ب) اثيل ايثانوات $CH_3COOCH_2CH_3$

ج) كلورو ايثان CH_3CH_2Cl　　　د) اثيل كلوريد المغنيسيوم CH_3CH_2MgCl

7–19 مبتدئاً من الاثيلين $CH_2 = CH_2$ بين بالمعادلات تحضير كل من :

أ) الايثانال　　ب) اثيل كلوريد المغنيسيوم　　ج) اثيل هكسانوات

7–20 استنتج الصيغ البنائية للمركبات العضوية A , B , C , D , E في مخطط التفاعلات التالية اذا علمت ان A مركب عضوي يحوي على ثلاث ذرات كاربون :

$$A \xrightarrow{HCl} B \xrightarrow[\text{ايثر جاف}]{Mg} C \xrightarrow{CO_2} D \xrightarrow{HCl} E$$

7–21 عبر بصيغ تركيبية وبالمعادلات الكيميائية لكل من :

1) التحلل المائي للبروبين بوجود حامض الكبريتيك ثم اكسدة الناتج .

2) مبتدئاً بالايثانال وما تحتاج اليه حضر الايثان وكذلك اثيل الامين .

7–22 يتكون المركب (A) من ثلاث ذرات كاربون ، يتأكسد ليعطي المركب (B) وهذا بدوره لا يعطي كشف محلول فهلنك . وعند تفاعل المركب (A) مع فلز الصوديوم ينتج المركب (C) ، اما اذا اختزل المركب (B) فانه يعطي المركب (A) .

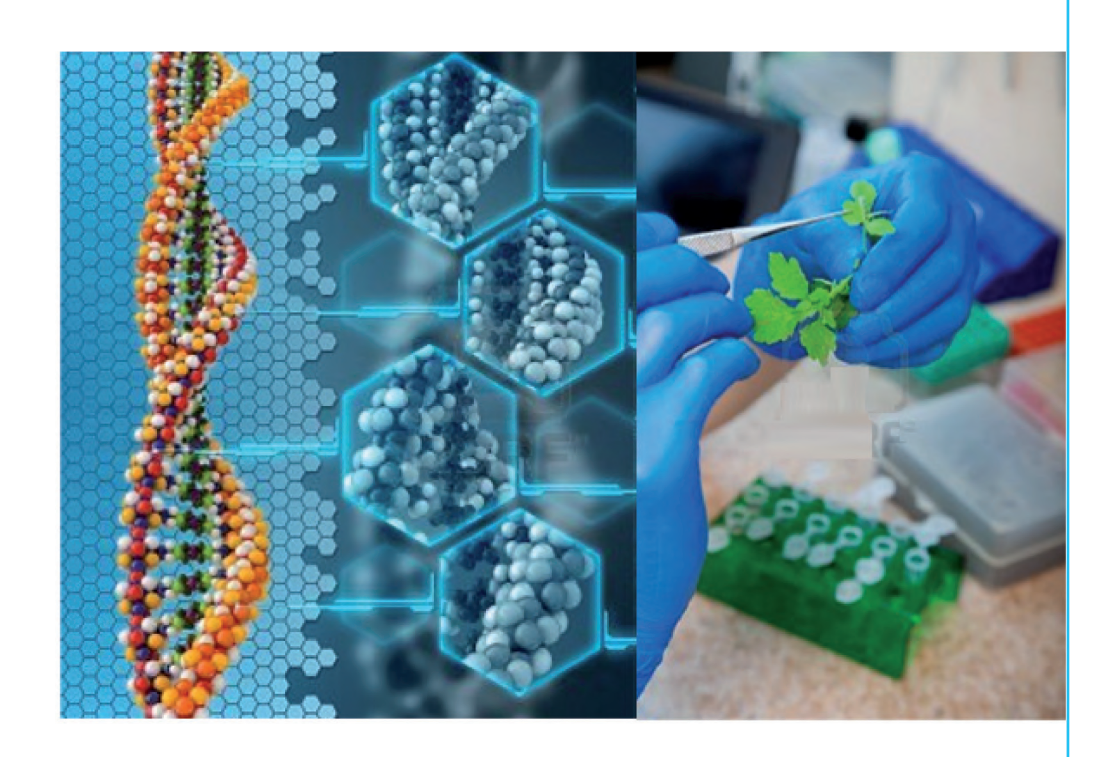
أ) اكتب الصيغ البنائية لكل من : A و B و C　　ب) اكتب المعادلات الكيميائية لتكوين المركبات : A و B و C

الفصل الثامن

8

الكيمياء الحياتية

Biochemistry



بعد الإنتهاء من دراسة هذا الفصل يتوقع من الطالب أن:

- ☐ يميز بين أنواع الكاربوهيدرات.
- ☐ يعرف أنواع السكريات وما هي الاختلافات بينها.
- ☐ يستطيع الكشف عن النشأ.
- ☐ يعرف اللبيدات (الدهون).
- ☐ يتعلم كيفية صناعة الصابون والمواد المستخدمة في صناعته.



1-8 مقدمة

تُعَدُّ الكيمياء الحياتية العلم الذي يعنى بكيمياء التراكيب الحيوية في اجسام المخلوقات الحية. حيث يدرس هذا العلم التغيرات الكيميائية التي تحدث في جسم الانسان او اجسام المخلوقات الحية فان هذا النوع من الدراسة يربط بين المجال الكيميائي والمجال الحيوي الوظيفي لتلك المخلوقات. وفي هذا الفصل سنتطرق لمقدمات يسيرة عن نوعين من المواد الغذائية المهمة لصحة اجسامنا وما يحدث لهما من تغيرات خلال العمليات الحيوية داخلها. هذان النوعان هما : الكاربوهيدرات والبروتينات.

2 - 8 الكاربوهيدرات Carbohydrates

هل فكرت يوماً بالنشويات التي تُكون معظم غذائنا من الخبز والرز ونحوها ومم تتكون؟ ام هل تعرف السبب الكامن وراء الطعم الحلو للعسل وبعض الفواكه كالموز والتفاح والعنب؟

ان نوعاً من المواد الكيميائية يدخل في تركيب تلك الاغذية يعرف بالكاربوهيدرات او النشويات او السكريات.





الكاربوهيدرات والنشويات والسكريات هي المواد الغذائية الاساسية للانسان.

فما هي الكاربوهيدرات؟ وما انواعها وخصائصها؟

8 - 2 - 1 تركيب الكاربوهيدرات

لو اجريت تحليلاً لأنواع من هذه المواد لوجدت انها تحتوي على كاربون وهيدروجين واوكسجين ونسبة الاوكسجين فيها مرتفعة. وتبين الصيغة التركيبية لمعظم الكاربوهيدرات ان كل ذرة كاربون في الجزيء ترتبط بالذرات المكونة لجزيئات الماء وهي $(CH_2O)_n$ أو $C_n(H_2O)_n$ ولذا اطلق عليها اسم كاربوهيدرات المشتق من كاربون (**Carbon**) وماء (**Hydrate**).

تقسم الكاربوهيدرات الى كاربوهيدرات معقدة (**Complex carbohydrate**) وكاربوهيدرات بسيطة (**Simple carbohydrate**) وغالباً ما تكون على شكل سلاسل كاربونية مستمرة قابلة للالتفاف وتشكيل جزيئات ذات سلاسل كاربونية حلقية ويكون التركيبان الحلقي والمستمر في حالة اتزان مستمر.

2-2-8 اصناف الكاربوهيدرات:

تصنف الكاربوهيدرات الى انواع اهمها ما يأتي :

1– الكاربوهيدرات احادية التسكر (سكـــــــــــــريات احادية) (**Monosacrchaides**) : كالكلوكوز والفركتوز.

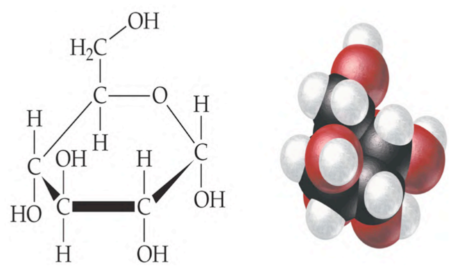
2 – الكاربوهيدرات ثنائيـــــــــــــــة التسكر (سكريات ثنائية) (**Disacrchaides**) : كالسكروز والمالتوز واللاكتوز.

3 – الكاربوهيـــــــــــــــدرات متعددة التسكر (سكـريات متعددة) (**Polysacrchaides**) : كالنشأ والسيليلوز.

سنعرض بعض التفاصيل عن كل نوع منها :

1 – الكاربوهيدرات احادية التسكر

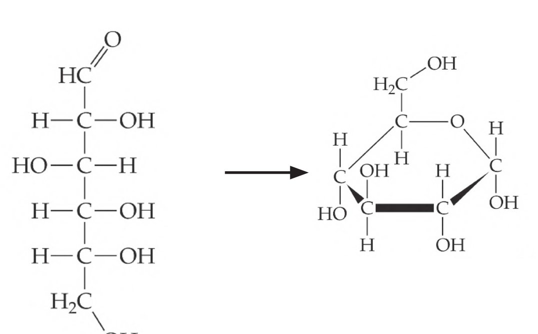
تعد الكاربوهيدرات الاحادية التسكر ابسط انواع الكاربوهيدرات ومن اشهر الامثلة عليها الكلوكوز والفركتوز.

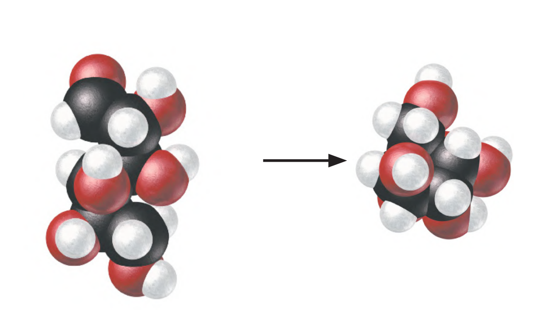


الصيغة البنائية المغلقة للكلوكوز.

أ – سكر الكلوكوز أو سكر العنب (**Glucose**) :

يوجد سكر الكلوكوز في الطبيعة كما ويوجد في فاكهة العنب وله أهمية واستعمالات طبية في تغذية المرضى واسعافهم خلال العمليات الجراحية وفي الحالات التي لا يتناول المريض فيها غذاءً كافياً عن طريق الفم. الصيغة الجزيئية للكلوكوز هي $C_6H_{12}O_6$ أو $C_6(H_2O)_6$ ، غير انه يأخذ شكلاً بنائياً يتوقف على الحالة التي يوجد عليها كما يأتي :





H–C=O
H–C–OH
HO–C–H
H–C–OH
H–C–OH
H–C–OH
H

CH_2OH
H
H
O
H
C
C
OH
OH
H
OH
H
OH

تترتب جزيئة الكلوكوز من الصيغة البنائية المفتوحة الى الصيغة البنائية المغلقة .

من تأمل الشكلين يمكننا ملاحظة ما يلي :

* الشكل الحلقي عبارة عن ايثر حلقي يحوي عدداً من مجاميع الهيدروكسيل .
* الشكل المفتوح عبارة عن الديهايد يحوي عدداً من مجاميع الهيدروكسيل .

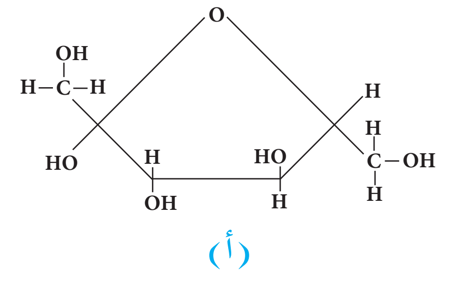
للكلوكوز صفات يمكن تفسيرها بناء على شكل الجزيء وكلا الشكلين يدل على الصفات الاساسية للكلوكوز، وتستعمل في تمثيل التفاعلات الكيميائية، لكون معظم التفاعلات تجري في المحاليل المائية، وجميع تفاعلاته الكيميائية يمكن فهمها على اساس الشكل في الحالة المفتوحة (السائلة)، ولسهولة تمثيله فنستعمله في معرفتنا صفات الكلوكوز.

فالكلوكوز عبارة عن بلورات صلبة، له درجة غليان عالية، كما انه يذوب جيداً في الماء. ومن الصيغة التركيبية للكلوكوز نلاحظ وجود مجاميع الهيدروكسيل وذرات الهيدروجين التي تسبب القطبية العالية للجزيء والتي تُكون اواصر هيدروجينية بينية بين جزيئات الكلوكوز نفسها فتسبب ارتفاع درجة غليانه، كما انه يكون اواصر هيدروجينية مع الماء مما يؤدي الى شدة ذوبانه في الماء.

ومن الصيغة البنائية المفتوحة للكلوكوز يظهر احتوائه على عدد كبير من مجاميع الهيدروكسيل ومجموعة الديهايد واحدة، لذا فان صفاته الكيميائية تشبه الى حد كبير صفات الكحولات والالديهايدات، لذلك فهو يتأكسد بالتفاعل مع محلول تولن ومحلول فهلنك.

ب - سكر الفركتوز (سكر الفواكه) Fructose

يوجد الفركتوز في العسل ومعظم الفواكه، والصيغة الجزيئية للفركتوز هي $C_6H_{12}O_6$ ، وهي كما تلاحظ تشبه الصيغة الجزيئية للكلوكوز، اما الصيغة البنائية له فتمثل بالشكلين المجاورين (أ) و (ب).



(أ)

H
H−C−OH
C=O
HO−C−H
H−C−OH
H−C−OH
H−C−OH
H

(ب)

أ- الصيغة البنائية الحلقية للفركتوز
ب- الصيغة البنائية المفتوحة للفركتوز.

وتتشابه الخواص الفيزيائية للفركتوز مع الخواص الفيزيائية للكلوكوز نظراً للتشابه في التركيب البنائي لهما، (فكلاهما يحوي مجاميع الهيدروكسيل ($-OH$) ومجموعة الكاربونيل ($-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$) في الصيغة البنائية المفتوحة، ومجموعة ($-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$) اضافة الى ($-OH$) في الصيغة البنائية الحلقية تجعل الفركتوز له درجة غليان مرتفعة وقدرة عالية على الذوبان في الماء.

تُظهر الصيغة البنائية المفتوحة للفركتوز وجود عدد من مجاميع الهيدروكسيل اضافة الى مجموعة الكاربونيل الكيتونية ($-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$)، الامر الذي يكسبه تفاعلات مثيلة لتفاعلات الكحولات والكيتونات، ومن تلك التفاعلات قابلية الفركتوز للتأكسد فمن الامور التي خالف فيها الفركتوز معظم الكيتونات قابليته للتأكسد بمؤكسد مثل كاشف تولن أو محلول فهلنك الامر الذي لم نعهده في الكيتونات، لذا يصنف الفركتوز على انه من السكريات المختزلة رغم كونه كيتوناً.

2) الكاربوهيدرات ثنائية التسكر :

يتكون جزيء هذا النوع من ارتباط جزيئين من السكر الأحادي متماثلين أو مختلفين بعد فقدان جزيء ماء ومن أشهر الأمثلة على ذلك :

سكر القصب أو السكروز (**Soucrose**) :

يستخلص السكروز ذو الطعم الحلو من نبات قصب السكر ، وعند تكرير هذا السكر وتنقيته وبلورته تحصل على مادة بيضاء نقية هي السكر المتداول في نظامنا الغذائي ، والذي صيغته الجزئية : $C_{12}H_{22}O_{11}$. إن الجزيء من السكروز يتكون من جزيء كلوكوز وجزيء فركتوز مرتبطين ببعضهما من خلال اصرة كلايكوسيدية تنشأ بانتزاع جزيء ماء منها . إلا أنه من السهل تحلله إليهما في عملية الهضم التي تحدث في أجسامنا .

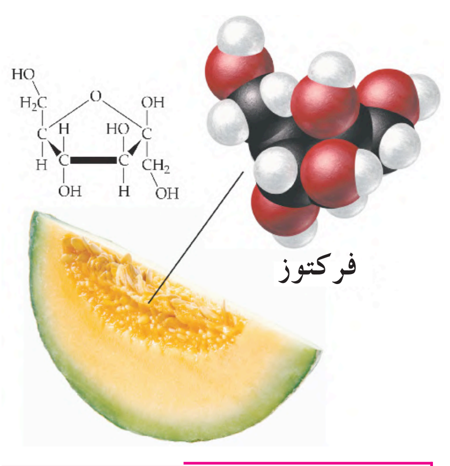
Sucrose ⟶ **Fructose** + **Glucose**

سكروز ⟶ فركتوز + كلوكوز

كلوكوز + فركتوز ⟶

ارتباط كلايكوسيدي

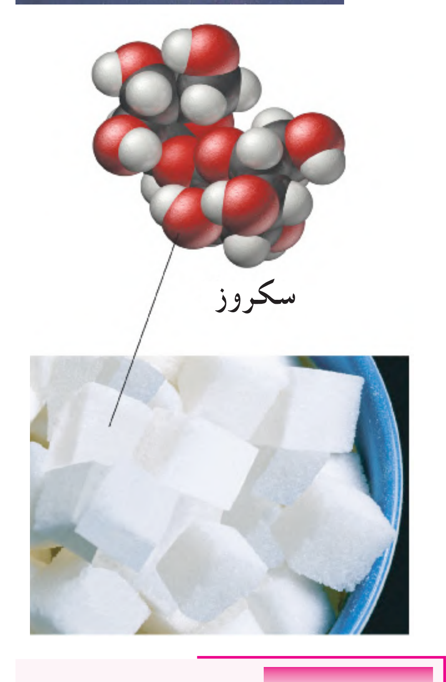
سكروز + H_2O



الفركتوز هو السكر الاساسي الموجود في الفواكة .







سكر المائدة هو السكروز ثنائي التسكر

3) الكاربوهيدرات متعددة التسكر :

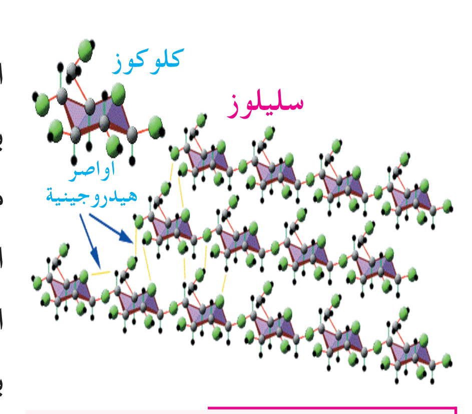
تعد بوليمراً ضخماً للسكريات الأحادية ومن أشهر الأمثلة عليها : النشا والسليلوز (الخشب) .

أ- النشا **Starch** :

حين نتناول البطاطا فنحن نتناول غذاء يحوي مادة كاربوهيدراتية ضخمة بُني هيكلها من وحدات صغيرة هي الكلوكوز ، إن تلك المادة هي النشا التي تعد بوليمراً يمثل الكلوكوز الوحدة الأساسية في بنائه حيث يتم ترابطها من خلال فك الاصرة الثنائية في الكاربونيل . وجرت العادة على تسمية الأغذية الحاوية على هذا النوع من الكاربوهيدرات بـ (النشويات) نسبة إلى وجود النشا فيها بكمية كبيرة .

ب- السليلوز Cellulose :

يتكون السليلوز من بوليمر ضخم للكلوكوز، وعلى الرغم من أن الوحدة الأساسية له وللنشأ هي نفسها (كلاهما بوليمر للكلوكوز) إلا أن هناك اختلافاً بينهما في الشكل والخواص سببه اختلاف عدد وحدات الكلوكوز المكونة لكل منهما واختلاف ترابطها مع بعضها. إن المصدر الطبيعي للسليلوز ألياف المواد الخشبية كما أنه يوجد في قشور بعض ثمار الفواكه كالتمر. يمكن تفكيك الجزيئات الكبيرة كالنشأ والسليولوز إلى مكوناتها من الكلوكوز، وذلك بتفاعلها مع محاليل الحوامض، أو بتأثير بعض الأنزيمات. وهي تشبه ما يحدث في اجسامنا عند هضم تلك المواد.



السليلوز

محاليل حوامض او انزيمات

Cellulose ⟶ Glucose

نشأ أو سيليلوز ⟶ كلوكوز

3-2-8 الكشف عن النشأ

يمكن لجزيئات النشأ ان ترتبط مع جزيئات اليود في محلول اليود لتكون مركباً ذا لون ازرق، ومحلول اليود يحضر باذابة بلورات يود في محلول مائي ليوديد البوتاسيوم. لذا فالكشف عن النشأ يتم باضافة قطرات من محلول النشأ المائي الى محلول اليود في يوديد البوتاسيوم وظهور اللون الازرق دلالة على ان المادة المضافة هي النشأ.


النشويات

3-8 البروتينات Proteins

الأصل اليوناني لكلمة بروتين المقطع الاول (**Pro**) يعني الاول والمقطع الثاني (**teins**) يعني أهمية أو الأساس، إن هذه المواد خلقها الله سبحانه لتسهم في بناء أنسجة المخلوقات الحية، حيث تدخل في تركيب جميع الخلايا الحية، وهي أساسية في غذاء الأنسان لأنها المصدر الأول للحوامض الآمينية التي يحتاجها الانسان لنموه.

فما هو التركيب الكيميائي لهذه المواد؟ فيم تتشابه جزيئاتها، وفيم تختلف؟ وماذا نعرف عن أشكال جزيئاتها؟ وهل نستطيع تحضيرها بسهولة في المختبر؟

المصدر الأساسي لأي بروتين هو الأجسام الحية، إلا أن المنطقة الواحدة من الجسم قد تحتوي على انواع متعددة من البروتينات التي يجب فصل بعضها بعضاً، ونظراً لتشابه تركيبها الكيميائي وصفاتها الفيزيائية والكيميائية، فإنه من الصعب فصلها بطرق كيميائية سهلة.


البيض مصدر للبروتين

(a) تركيب اولي

ala leu ser glu glu his ala gln ile ser lyr ala ser glu glu

ترتيب الحوامض الامينية

(b) تركيب ثانوي

حلزوني

صفائح متعرجة

ملف عشوائي

(c) تركيب ثالثي

سلسلة ببتيدية مطوية

(d) تركيب رابعي

سلسلتين ببتيديتين او اكثر

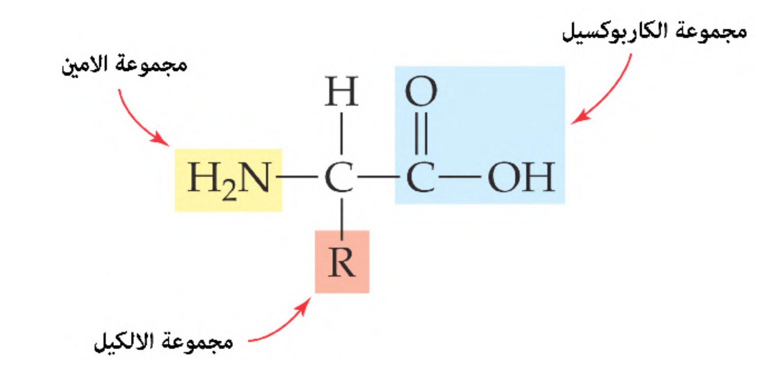
جزيئات البروتينات

8-3-1 العناصر المكونة لجزيئات البروتين

بعد إجراء التجارب العملية وجد ان البروتينات تحتوي على عناصر أساسية هي : الكاربون والهيدروجين والاوكسجين والنتروجين وأحياناً على عناصر ثانوية مثل الكبريت والفسفور.

8-3-2 الاحماض الأمينية

تعد الاحماض الأمينية الوحدة الأساسية لبناء البروتين، وتمثل بالصيغة البنائية العامة الاتية :



الصيغة العامة للاحماض الامينية.

تأمل الصيغة البنائية العامة للأحمــاض الأمينية ثم أجب عن التساؤلات الاتية :

1 - ما المجموعتان الوظيفيتان التي تشترك فيهما جميع الاحماض الأمينية؟

2 - ما الأثر الكيميائي لكل مجموعة على صفات الحامض الأميني؟

من الواضح أن أختلاف الأحماض الأمينية عن بعضها ناشئ عن اختلاف الجذر R.

8-3-3 تكوين البروتين

تمرين 8-1

علل ان البروتينات مواد ذات صفات حامضية - قاعدية (مواد امفوتيرية (amphoteric).

يتكون البروتين من ارتباط اعداد كبيرة من وحدات بنائية صغيرة هي الاحماض الأمينية (بعد فقدان جزيء ماء لكل نقطة ارتباط) باواصر تدعى الاواصر الأميدية (الببتيدية) مكونة سلسلة طويلة من الجزيئات (بوليمر) ذات كتلة مولية كبيرة تتراوح بين 40000 - 40000000 ، وفي التفاعل العام التالي تتضح الطريقة التي يتم بها تكوين البروتين:

$$H_2N-\underset{H}{\overset{R}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + H-\underset{}{\overset{H}{N}}-\underset{H}{\overset{R'}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \longrightarrow H_2N-\underset{H}{\overset{R}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{N}-\underset{H}{\overset{R'}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + H_2O$$

آصرة أميدية

سيكون أحد طرفي البروتين عبارة عن مجموعة كاربوكسيل، والطرف الأخر مجموعة أمين وفي ثناياه عدد من المجاميع الأميدية كما هو في الشكل التوضيحي الاتي:

$$H-\overset{H}{N}-(\ \square - \square - \square\ )-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

آصرة أميدية آصرة أميدية

8-3-4 التفاعلات الاساسية للبروتينات:

معظم التفاعلات المهمة للبروتينات تحدث في خلايا أجسام المخلوقات الحية، ومعظمها يشمل تجزئة البروتين إلى أجزاء صغيرة مكونة من واحد أو أكثر من الاحماض الأمينية، وفي المختبر يمكن أيضاً تجزئة البروتين إلى الاحماض الأمينية المكونة له، وذلك بالتفاعل مع الاحماض غير العضوية مثل HCl حيث يقوم بفك الاصرة الأميدية (هو تفاعل مماثل لما يحدث عند هضم البروتين في المعدة)، كما يمكن تجزئة البروتين إلى أملاح الاحماض الامينية بالتفاعل مع القواعد غير العضوية مثل NaOH.



الشعر بروتينات ذات شكل خيطي.

تختلف البروتينات بعضها عن بعض باختلاف أنواع الاحماض الأمينية وأعدادها وترتيبها، فهناك ما لايقل عن 20 حامضاً أمينياً تنتج عدداً ضخماً من البروتينات المختلفة، ووظيفة البروتين في الجسم الحي تعتمد على نوع الاحماض الأمينية المكونة له وترتيبها داخل بنية جزيئاته، ولهذا يبذل الباحثون جهوداً كبيرة لمعرفة ترتيب الاحماض الامينية في بروتين ما بهدف محاولة انتاج مشابه له في المختبر لتعويضه عند الحاجة الى ذلك في أجسام المخلوقات الحية.

تقوم البروتينات بدور حيوي في جسم المخلوق الحي، وبالرغم من تشابهها في التركيب الكيميائي، والاواصر بين ذراتها وجزيئاتها،إلا أنها بسبب كبر حجمها تتخذ أشكالاً تختلف في وظائفها وصفاتها الطبيعية مثل:

- بروتينات تتخذ شكلاً خيطياً (ليفياً) كماهو في الكرياتين في الشعر والصوف.
- بروتينات شبه كروية كما هو في البيض.

والوظائف الاساسية للبروتينات تتمثل بانها تقوم بوظائف أساسية في أجسام المخلوقات الحية تعتمد إلى حد كبير على الشكل العام للجزيئات (نوع مكوناتها وتركيبها)، واي تأثير يغير من الشكل العام للبروتينات في هذه المواد يعطلها عن عملها ويؤثر على حياة المخلوق الحي. ومن أشهر المواد الحيوية البروتينية في أجسامنا: الأنزيمات والهرمونات والهيموكلوبين في الدم.

4-8 الانزيمات

تُعَدُّ الانزيمات صنفاً من البروتينات وهي موجودة في جميع خلايا الجسم كعوامل مساعدة عضوية تتكون داخل الاجسام الحية وتعمل بصورة مستقلة، ولها فاعلية في العمليات الحيوية كالهضم والتمثيل الغذائي، وعملية التنفس.

تتكون الانزيمات داخل جسم الكائن الحي وتتجدد باستمرار بسبب انها تفقد فاعليتها بمرور الزمن في اثناء التفاعلات الحيوية ويكون عملها ضمن pH معينة وتتلف بالحرارة، كما ان لها مضادات توقف عملها.

تعمل الانزيمات كعوامل مساعدة للتقليل من الطاقة اللازمة (طاقة التنشيط أوطأ) لحدوث التفاعل عنه بدون انزيم.

وهناك نوعان من الانزيمات:

1 - الانزيمات الداخلية وتعمل داخل الخلية نفسها وليس لها القابلية على التنافذ خلال غشاء معين مثل الانزيمات التأكسدية.

2 - الانزيمات الخارجية ويكون عملها خارج الخلية (اي بعد افرازها من الانسجة) مثل الانزيمات الهاضمة.

5-8 الدهون (اللبيدات) Lipids

توجد المواد الدهنية في الطبيعة بكميات كبيرة، وتتركز الزيوت النباتية في بذور النباتات مثل القطن والذرة والسمسم وفي بعض الثمار مثل الزيتون وجوز الهند، وهناك الشحوم الحيوانية وتوجد في كل خلايا الجسم وتُعَدُّ المادة الاساس التي يختزنها الجسم للحصول على الطاقة عند الحاجة، اذ ان هضمها واكسدتها يؤدي الى تحرر كميات كبيرة من الطاقة، فهي تمثل اغذية الطاقة الكامنة المخزونة في جسم الكائن الحي. وكذلك لها اهمية اقتصادية حيث تدخل في صناعة الصابون والاصباغ والشموع.



ثلاثي الكليسرايد

الدهون (الشحوم الحيوانية والزيوت النباتية) مركبات لا تذوب في المذيبات القطبية كالماء، لكنها تذوب في المذيبات العضوية كالايثر والكلوروفورم، وتكون هذه المركبات ذات ملمس دهني. تكون الشحوم الحيوانية صلبة في درجة حرارة الغرفة اما الزيوت النباتية فتكون سائلة.

والدهون عبارة عن الاستر الثلاثي للكليسرول (**Triester of glycerol**) مع الحوامض الشحمية **Fatty acids** والتي تتكون من سلسلة هيدروكاروبونية طويلة ($C_{24} - C_{12}$) لها مجموعة كاربوكسيلية طرفية، ويدعى هذا التركيب بثلاثي الكليسرايد.

$$\begin{array}{l} H_2C-OH \\ HO-CH \\ H_2C-OH \end{array} + \begin{array}{l} OH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R \\ R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH \\ OH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} H_2C-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R \\ R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH \\ H_2C-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R \end{array} + 3H_2O$$

آصرة آستر

كليسرول حوامض دهنية ثلاثي الكليسرايد

6-8 الصابون

ان صناعة الصابون من اقدم الصناعات الكيميائية التي عرفها الانسان، فالصابون هو عبارة عن ملح الصوديوم (او البوتاسيوم) لحامض دهني، وتتم عملية الصوبنة هذه بفعل القواعد القوية مثل هيدروكسيد الصوديوم **NaOH** او هيدروكسيد البوتاسيوم **KOH** على الزيت او الدهن **Fat** ويضاف محلول لملح كلوريد الصوديوم فتتصلب مادة تتكون على شكل طبقة سميكة ترشح من خلال قطعة قماش لينتج الصابون بعد غسله بالماء البارد لازالة اي بقايا من الملح.



الصابون

$$
\begin{array}{l}
CH_2-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-(CH_2)_{14}CH_3 \\
| \\
CH-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-(CH_2)_{14}CH_3 \\
| \\
CH_2-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-(CH_2)_{14}CH_3
\end{array}
+ 3NaOH \longrightarrow
\begin{array}{l}
CH_2-OH \\
| \\
CH-OH \\
| \\
CH_2-OH
\end{array}
+ CH_3(CH_2)_{14}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\overset{-}{O}\,Na^{+}
$$

ثلاثي بالميتات الكليسرول

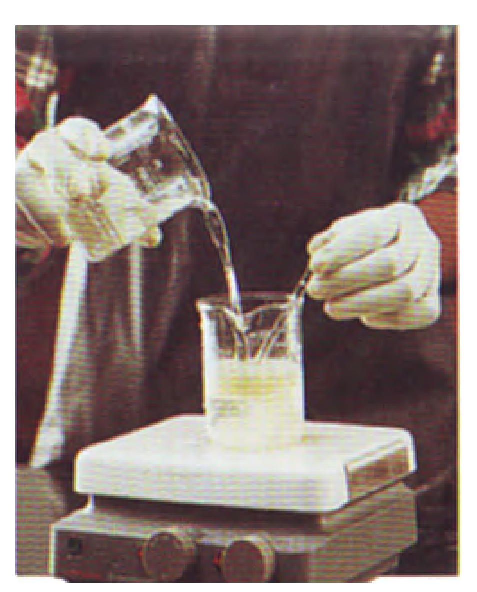
بالميتات الصوديوم

يتوقف عمل الصابون الناتج من عملية الصوبنة على نوع القاعدة المستخدمة ونوع الزيت او الدهن، فاستخدام قاعدة **NaOH** ينتج الصابون الصلب وهو الصابون العادي المستخدم في المنازل، اما استخدام قاعدة هيدروكسيد البوتاسيوم **KOH** فينتج عنها الصابون الطري أو السائل المستخدم في الغسيل أو كريم الحلاقة.

وتتوقف جودة الصابون على نوع الدهون المستخدمة.

تمرين 8-2

لماذا لا يستخدم الكالسيوم او المغنيسيوم بديلاً عن الصوديوم والبوتاسيوم في صناعة الصابون.







خطوات صناعة الصابون

المفاهيم الاساسية

الكيمياء الحياتية Biochemistry

العلم الذي يعنى بكيمياء التراكيب الحيوية في اجسام المخلوقات الحية، ويدرس التغيرات الكيميائية التي تحدث في جسم الانسان او اجسام المخلوقات الحية حيث يربط بين المجال الكيميائي والمجال الحيوي الوظيفي لتلك المخلوقات.

الكاربوهيدرات Carbohydrates

مركبات عضوية تحتوي على كاربون وهيدروجين واوكسجين وتكون فيها نسبة الاوكسجين مرتفعة، ومن الصيغة التركيبية $(CH_2O)_n$ لها تبين ان كل ذرة كاربون ترتبط بجزئية ماء $C_n(H_2O)_n$ لذا يطلق عليها اسم كاربوهيدرات المشتق من كاربون وماء (Hydrate). قد تكون جزئيتها بسيطة مثل السكريات الاحادية والثنائية او معقدة مثل النشأ والسليلوز.

سكر الكلوكوز

ويعد من الكاربوهيدرات احادية التسكر وهو عبارة عن بلورات صلبة له درجة غليان عالية، يوجد في الطبيعة او الدم وفي فاكهة العنب لذا يسمى بسكر العنب الصيغة الجزيئية له $C_6H_{12}O_6$ او $C_6(H_2O)_6$ وشكله البنائي يتوقف على الحالة التي يوجد بها وصيغته البنائية المفتوحة تحتوي على عدة مجاميع هيدروكسيل ومجموعة الدهايد واحدة.

سكر الفركتوز

ويعد من الكاربوهيدرات احادية التسكر يوجد في العسل ومعظم الفواكه لذا يسمى بسكر الفواكه صيغته الجزيئية $C_6H_{12}O_6$ او $C_6(H_2O)_6$ تتشابه خواصه الفيزيائية مع سكر الكلوكوز وصيغته البنائية المفتوحة تحتوي على عدة مجاميع هيدروكسيل ومجموعة كيتون واحدة.

السكروز

ويعد من الكاربوهيدرات ثنائية التسكر يستخلص من نبات القصب لذا يدعى بسكر القصب صيغته الجزيئية $C_{12}H_{22}O_{11}$ وكل جزيء سكروز يتكون من جزيء كلوكوز وجزيء فركتوز مرتبطين ببعضهما من خلال اصرة (كلايكوسايد) تنشأ بانتزاع جزيء منها $C_{12}(H_2O)_{11}$ ومن السهل ان يتحلل السكروز اليها في عملية الهضم التي تحدث في اجسامنا.

النشأ

ويعد من الكاربوهيدرات متعددة التسكر جزيئتها تنشأ من وحدات من الكلوكوز يتم ترابطها من خلال فك الاصرة الثنائية في الكاربونيل وتكوين بوليمر من جزيئات الكلوكوز.

السليلوز

ويعد من الكاربوهيدرات متعددة التسكر ويتكون من بوليمر ضخم للكلوكوز ويختلف عن النشأ في الشكل والخواص بسبب اختلاف عدد وحدات الكلوكوز المكونة لكل منها واختلاف ترابطها مع بعضها وتعتبر الياف المواد الخشبية وقشور بعض ثمار الفواكه كالتمر المصدر الطبيعي له.

البروتينات

تتكون من الكاربون والهيدروجين والاوكسجين والنتروجين واحياناً تحتوي على الكبريت والفسفور، والمصدر الاساسي لها هو الاجسام الحية وخاصة الحيوية والاصل اليوناني لكلمة بروتين يعني (**Pro**) الاول والمقطع الثاني (**teins**) يعني الاهمية والاساس. وتأتي اهميتها انها تساهم في بناء انسجة المخلوقات الحية، وتتكون البروتينات من ارتباط اعداد كبيرة من الاحماض الامينية ترتبط مع بعضها بعد فقدها لجزيئة ماء بالاواصر الاميدية (الببتيدية) و احد طرفي جزيئة البروتين عبارة عن مجموعة كاربوكسيلية والطرف الاخر امين وفي ثناياه عدد من المجاميع الاميدية.

الاحماض الامينية Amino Acids

هي الوحدة الاساسية لبناء البروتين وتمثل بالصيغة العامة $H_2N-\underset{R}{\overset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ وتختلف الاحماض الامينية فيما بينها بمجموعة الالكيل التي تقع بين مجموعة الكاربوكسيل والامين.

الانزيمات Anzymes

صنف من اصناف البروتينات موجودة في جميع خلايا الجسم كعوامل مساعدة عضوية للتقليل من الطاقة اللازمة لحدوث التفاعل عنه بدون انزيم. وتتكون داخل جسم الكائن الحي وتتجدد بأستمرار لأنها تفقد فاعليتها بمرور الزمن وتتلف بالحرارة ويكون عملها ضمن نطاق معين من **pH** وتعمل بصورة مستقلة ولها فاعلية في العمليات الحيوية كالهضم والتمثيل الغذائي وعملية التنفس.

الدهون Lipids

تعتبر المادة الاساس التي يختزنها الجسم للحصول على الطاقة عند الحاجة اذ ان هضمها واكسدتها يؤدي الى تحرر كميات من الطاقة توجد في الشحوم الحيوانية وتتركز في الزيوت النباتية كبذور النباتات كالقطن والسمسم.

الصابون

مركبات عضوية لملح الصوديوم او البوتاسيوم للحامض الدهني نحصل عليه من عملية الصوبنة بفعل القواعد القوية كهيدروكسيد الصوديوم او البوتاسيوم مع الزيت او الدهن ويتوقف عمل الصابون على نوع القاعدة المستخدمة ونوع الزيت او الدهن.

1-8 اختر الاجابة الصحيحة مما يلي :

1 – اي المواد التالية ليس مصدرها بروتيناً :

أ – جزيء مركب يحتوي على الكاربون والاوكسجين والهيدروجين والكبريت .

ب – جزيء مركب يحتوي على الكاربون والهيدروجين والنتروجين .

ج – مركب يتفاعل مع الحوامض والقواعد .

2 – يتكون جزيء السكروز من وحدات صغيرة هي :

أ – كلوكوز ب – فركتوز ج – كلوكوز وفركتوز.

3 – اي من العناصر التالية لا يوجد في الحوامض الامينية :

أ – النتروجين ب – الفسفور ج – الاوكسجين د – الكاربون

4 – اي من البوليمرات التالية تُعَدُّ الحوامض الدهنية الوحدة البنائية (المونمر) لها :

أ – البروتينات ب – الكاربوهيدرات ج – اللبيدات (الدهون)

2-8 علل ما يلي :

أ – يُعَدُّ سكر الفركتوز من السكريات المختزلة .

ب – تتفاعل البروتينات مع الحوامض والقواعد .

ج – يصعب فصل البروتينات بطرق كيميائية بسيطة .

3-8 اشتبه عليك محلولان احدهما نشأ والاخر كلوكوز، فكيف يمكنك التمييز بينهما في المختبر ؟

4-8 أكمل الجدول التالي :

وجه المقارنة	الكلوكوز	الفركتوز
الصيغة الجزيئية		
الصيغة البنائية المفتوحة		
المجموعة الوظيفية المميزة في الحالة المفتوحة		
المجموعة الوظيفية المميزة في الحالة الحلقية (المغلقة)		

المصطلحات

(أ)

English	العربية
Enthalpy	انثالبي
Compex ion	ايون معقد
Initial	ابتدائي
Hydroxide ion	ايون الهيدروكسيد
Hydrogen ion	ايون الهيدروجين
Electron	الكترون
IUPAC	الاتحاد الدولي للكيمياء الصرفة والتطبيقية
Addition	اضافة
Coordination bond	اصرة تناسقية
Monodentate	احادي المخلب
Ionic equilibrium	اتزان ايوني
Chemical equilibrium	اتزان كيميائي
Cation	ايون موجب
Anion	ايون سالب
Weak electrolyte	الكتروليت ضعيف
Amphoteric	امفوتيري
Hydrogen-ion exponent	الاس الهيدروجيني
Common ion	ايون مشترك
Fusion	انصهار
Entropy	انتروبي
Forward	امامي
Isomer	ايزومر
Hydrogen bond	اصرة هيدروجينية
Ether	ايثر
Esterfication	استرة
Carbonium ion	أيون الكاربونيوم
Carbanian ion	أيون الكاربانيون
Electrophil	الكتروفيل(كاشف باحث عن النواة)
Primary	أولي
Mono	أحادي
Ester	أستر
Anzyme	أنزيم
Reduction	أختزال
Anode	أنود
Ampere	أمبير (وحدة التيار الكهربائي)

(ب)

English	العربية
Bohr magneton	بور مغنيتون (وحدة الزخم المغناطيسي)
Protein	بروتين
Battery	بطارية

(ت)

English	العربية
Exothermic Reaction	تفاعل باعث للحرارة
Endothermic Reaction	تفاعل ماص للحرارة
Quantitative analysis	تحليل كمي
Qualtitative analysis	تحليـــــــل نوعي (وصفي)
Volumetric analysis	تحليل حجمي
Volatilization	تطاير
Titration	تسحيح
Nutralization	تعادل

المصطلحات

English	العربية
Valancy	تكافؤ
Electric current	تيار كهربائي
Chemical analysis	تحليل كيميائي
Homogeneous reaction	تفاعل متجانس
Hetrogeneous reaction	تفاعل غير متجانس
Concentration	تركيز
Self ionization	تأين ذاتي
Solvolysis	تمذوب
Hydrolysis	تحلل مائي
Electrolysis	تحلل كهربائي
Vaporiziation	تبخر
Condensation	تكثيف
Crystalization	تبلور
Spontaneous	تلقائي
Reversible reaction	تفاعل انعكاسي
Irreversible reaction	تفاعل غير انعكاسي
Common – ion effect	تأثير الايون المشترك
Redox reaction	تفاعل تأكسد واختزال

(ث)

English	العربية
Thermodynamic	ثرموداينمك
Bidentate	ثنائي المخلب
Equilibrium constant	ثابت الاتزان
Secondary	ثانوي
Tertiary	ثالثي
Di	ثنائي
Tri	ثلاثي
Solubility product	ثابت حاصل الذوبان

(ج)

English	العربية
Molecule	جزيء
Salt bridge	جسر ملحي
Cell potential	جهد الخلية
Oxidation potential	جهد التأكسد
Reduction potential	جهد الاختزال
Standard potential	جهد قياسي
Joule (J)	جول (وحدة الطاقة)

(ح)

English	العربية
Heat	حرارة
Specific heat	حرارة نوعية
State	حالة
Absorbed heat	حرارة ممتصة
Evolved heat	حرارة متحررة
Boundary	حد
Volume	حجم
Calculator	حاسبة يدوية
Oxidation state	حالة التأكسد
Acid	حامض
Weak acid	حامض ضعيف
Reaction quotieut	حاصل التفاعل
Polyprotic acid	حامض متعدد البروتون
Strong acid	حامض قوي

المصطلحات

Carboxylic acid	حامض كاربوكسيلي
Amino acid	حامض اميني
(خ)	
Extensive property	خاصية شاملة
Intensive property	خاصية مركزة
Linear	خطي
Backward	خلفي
Electrochemical cell	خلية كهربائية
cell	خلية
Galvanic cell	خلية كلفانية
Electrolyte cell	خلية الكتروليتية
Voltaic cell	خلية فولتائية
Fuel cell	خلية وقود
Dry cell	خلية جافة
Mercury cell	خلية زئبقية
(د)	
Indicator	دليل
Erylnmyer	دورق ايرلنماير
Temperature	درجة الحرارة
Melting point	درجة الانصهار
Boiling Point	درجة الغليان
Lipid	دهن (لبيد)
(ذ)	
Solubility	ذوبانية
Atom	ذرة
Molar solibility	ذوبانية مولارية
(ر)	
Tetrahedral	رباعي الاوجه منتظم
Precipitate	راسب
(ز)	
Time	زمن
(س)	
Heat capacity	سعة حرارية
Liquid	سائل
Centimeter	سنتمتر
Burret	سحاحة
Saccharides	سكريات
(ص)	
Solid	صلب
Saponification	صوبنة
(ض)	
Pressure	ضغط
Standrad Temperature and Pressure (STP)	ظروف قياسية من ضغط ودرجة حرارة
(ط)	
Energy	طاقة
Kinetic energy	طاقة حركية

English	العربية
Potential energy	طاقة كامنة
Gibbs free energy	طاقة كبس الحرة
Satandard Gibbs free energy	طاقة كبس الحرة القياسية
Satandard Gibbs free energy of formation	طاقة كبس الحرة للتكوين القياسية

(ع)

English	العربية
Normality	عيارية
Avogadro’s number	عدد افوكادرو
Oxidiation number	عدد التأكسد
Coordination number	عدد التناسق
Element	عنصر
Oxidiation agent	عامل مؤكسد
Reduction agent	عامل مختزل

(غ)

English	العربية
Nonelectrolyte	غير الكترووليت
Nonespontaneous	غيرتلقائي

(ف)

English	العربية
Oven	فرن
Buffer action	فعل البفر
Voltmeter	فولتمتر (مقياس الجهد)
Volt	فولت (وحدة الجهد)

(ق)

English	العربية
Effective atomic number rule	قاعدة العدد الذري الفعال
Base	قاعدة
Le Chatelir’s Principle	قاعدة لوشاتليه
Weak Bade	قاعدة ضعيفة
Strong base	قاعدة قوية
Conjucated base	قاعدة قرينة
Hess law	قانون هيس
Markovnikov rule	قانون ماركوفينيكوف
Electromotive force (emf)	قوة دافعة كهربائية
Reference electrode	قطب مرجع
Satandrad hydrogem electrode (SHE)	قطب الهيدروجين القياسي

(ك)

English	العربية
Equivalent mass	كتلة مكافئة
Molar mass	كتلة مولية
Mass	كتلة
Quantity	كمية
Corrination chemistry	كيمياء تناسقية
Graphite	كرافيت
Organic chemistry	كيمياء عضوية

المصطلحات

Tollen’s reagent	كاشف تولن
Carbohydrates	كاربوهيدرات
Electrochemistry	كيمياء كهربائية
Cathode	كاثود
Columb (C)	كولوم (وحدة الشحنة الكهربائية)
Biochemistry	كيمياء حياتية

(ل)

Ligand	ليكند
Chealating ligand	ليكند كليتي
Logarethem	لوغاريتم

(م)

Reactant	متفاعل
Chemical equation	معادلة كيميائية
Neutral complex	معقد متعادل
Trigonal planer	مثلث مستوي
Squar planer	مربع مستوي
Surrounding	محيط
Universe	مجموعة
Balance	ميزان
Factor	معامل
Mole	مول
Molarity	مولارية
Millimeter	مللمتر
Pipte	ماصة
Salt	ملح

Coordination sphere	مجال التناسق
Multidentate	متعددة المخلب
Acceptor	مستقبل
Coordination complex	معقد تناسقي
Equilibrium posttion	موضع الاتزان
Diamond	ماس
Rhombic	معيني
Orthorhombic	موشوري
Fehlings solution	محلول فهلنك
Buffer solution	محلول بفر (منظم)
Nernest equation	معادلة نيرنست

(ن)

Product	ناتج
Valence bond theory	نظرية اصرة التكافؤ
System	نظام
End point	نقطة النهاية
Werners theory	نظرية فرنر
Nucleuphil	نيوكليوفيل

(هـ)

Triagonal pyramid	هرم ثلاثي القاعدة

(و)

Donor	واهب

الرموز و الكُتل الذرية لبعض العناصر

العنصر	الرمز	الكتلة الذرية	العنصر	الرمز	الكتلة الذرية
Actinium	Ac	227	Einsteinium	Es	254
Aluminium	Al	27	Erbium	Er	167
Americium	Am	243	Europium	Eu	152
Antimony	Sb	122	Fermium	Fm	253
Argon	Ar	40	Fluorine	F	19
Arsenic	As	75	Francium	Fr	223
Astatine	At	210	Gadolinium	Gd	157
Barium	Ba	137	Gallium	Ga	70
Berkelium	Bk	247	Germanium	Ge	73
Beryllium	Be	9	Gold	Au	197
Bismuth	Bi	209	Hafnium	Hf	178.5
Boron	B	11	Helium	He	4
Bromine	Br	80	Holmium	Ho	165
Cadmium	Cd	112	Hydrogen	H	1
Calcium	Ca	40	Indium	In	115
Californium	Cf	249	Iodine	I	127
Carbon	C	12	Iridium	Ir	192
Cerium	Ce	140	Iron	Fe	56
Cesium	Cs	133	Krypton	Kr	84
Chlorine	Cl	35.5	Lanthanum	La	139
Chromium	Cr	52	Lawrencium	Lr	259
Cobalt	Co	59	Lead	Pb	207
Copper	Cu	63.5	Lithium	Li	7
Curium	Cm	254	Lutetium	Lu	175
Dysperosium	Dy	162.5	Magnesium	Mg	24

الرموز و الكُتل الذرية لبعض العناصر

العنصر	الرمز	الكتلة الذرية
Manganese	Mn	55
Mendelevium	Md	101
Mercury	Hg	201
Molybdenum	Mo	96
Neodymium	Nd	144
Neon	Ne	20
Neptunium	Np	237
Nickel	Ni	59
Niobium	Nb	93
Nitrogen	N	14
Nobelium	No	253
Osmium	Os	190
Oxygen	O	16
Palladium	Pd	106
Phosphorus	P	31
Platinum	Pt	195
Plutonium	Pu	242
Polonium	Po	210
Potassium	K	39
Praseodymium	Pr	141
Promethium	Pm	145
Protactinium	Pa	231
Radium	Ra	226
Radon	Rn	222
Rhenium	Re	186
Rhodium	Rh	103
Ruthenium	Ru	101
Samarium	Sm	150
Scandium	Sc	45
Selenium	Se	79
Silicon	Si	28
Silver	Ag	108
Sodium	Na	23
Strontium	Sr	88
Sulfur	S	32
Tantalum	Ta	181
Technetium	Tc	99
Tellurium	Te	128
Terbium	Tb	159
Thallium	Tl	204
Thorium	Th	232
Thulium	Tm	169
Tin	Sn	119
Titanium	Ti	48
Tungsten	W	184
Uranium	U	238
Vanadium	V	51
Xenon	Xe	131
Ytterbium	Yb	173
Yttrium	Y	89
Zinc	Zn	65
Zirconium	Zr	91

المصادر باللغة الانكليزية

1– P.W.Atkins and J. d Paula, "Atkins Physical Chemistry" 9th Edition, Oxford University Press, Oxford (2012).

2– A.F. Cotton, G. Wilkinson, A.C. Murillo and B. Bochmann, " Advanced Inorganic Chemistry" 7th Edition, Wiley–VCH, New York (2008).

3– R.T. Morrison and R.N. Boyd, " Organic Chemistry" 6th Edition, Pearson Prentic Hall, New Jersy (2008).

4– K.W. Whitten, R.E. Davis and L. M. Peck, "General Chemistry" 7th, Edition. Holt Rinehart and Winston, New York (2010).

5– A.T. Schwartz, D. M. Bunce, R. G. Silberman , C. L. Stanitski, W. J. Statton and A. P. Zipp, "Chemistry in Context" American Chemical Society, New York (1997).

6– R. Duran , L. P. Gold, C. G. Hass, and A. D. Norman "Chemistry" McGraw–Hill, New York (2003).

7– I. A. Vogel , "Text Book of Quantitative Chemical Analysis", 5th Edition, Longman Press, England (1989).

8– D. A. Skoog, D.M. Weast, F. G. Holler and S.R. Crouch, "Fundamental of Analytical Chemistry", 8th Edition, Brooks Cole, Canda(2004).

9– I. A. Vogel , "A Text Book of Macro and Semimicro Quantitative Inorganic Analysis", 4th Edition, Longman Press, England (1974).

10– S. Prakash, G.D. Tuli,S.K. Basu and R.D. Madan,"Advanced Inorganic Chemistry" vol. II, Chand Company Ltd., New Delhi (2010).

11– J. E. Huheey "Inorganic Chemistry" Harper and Row Publisher, London (1997).

12– N. J. Tro , "Introductory Chemistry" 3rd Edition, Pearson Prentic Hall, New Jersey (2009).

13– A. C. Wilbraham , D. D. Staley, M. S. Matta , and E. L.Waterman, "Chemistry", Pearson Prentice Hall, New Jersy (2008).

14– R. Chang , and B. C. Shank , " Chemistry", Mc Graw – Hill , New York (2005).

15–K. J. Denniston , J. J.Topping , and R. L.Caret, "General Organic and Biochemistry", Mc–Graw– Hill, New York (2004).

16–S.S Zumdahle and S.A Zumdahle "Chemistry" Houjhton Mifflin Bosten (2003).

17– M.S. Silberberg , "Chemistry , the Molecular Nature of Matter and Change" Mc Graw Hill, London (2003) .

المصادر باللغة العربية

1- إبراهيم الزامل، سليمان حمادي الخويطر ومحمد عبد العزيز الحجاجي "التفاعلات الكيميائية" ، الكتاب المرجع في الكيمياء للمرحلة الثانوية، المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم، الجزء الثاني (1987) .

2- نعمان النعيمي وعبد الرزاق حمودي "الكيمياء اللا عضوية" الجزء الثالث ، جامعة بغداد ، كلية العلوم ، بغداد (1984) .

3- احسان عبد الغني مصطفى وسعد عز الدين المختار، "الكيمياء اللاعضوية والتناسقية" جامعة الموصل ، كلية العلوم ، الموصل (1988) .

3 - الكيمياء للصف الثاني عشر - الجزء الثاني ، شركة جيوبروجكتس ، شركة المطبوعات للتوزيع والنشر، لبنان (2008-2009) .

4 - الكيمياء للمرحلة الثانوية للمستويان الاول والثاني ، ادارة المناهج والكتب المدرسية، الاردن (2006) .

تم بحمد الله